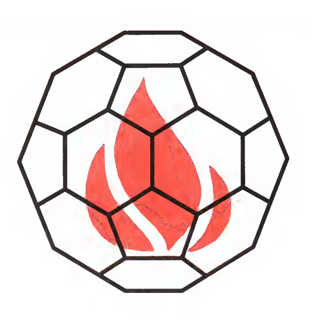
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
УДМУРТСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ



Том 7, № 1

Ижевск – 2005

Главный редактор: академик РАН А.М. ЛИПАНОВ
Члены редакционной коллегии:
В.П.Бегишев (Пермь),
А.А.Берлин (Москва),
А.Л.Бучаченко (Москва),
В.А.Журавлёв (Ижевск),
Г.Е.Заиков (Москва)
Ю.Ф.Кисаров (Ижевск),
В.И.Кодолов (**зам. гл. ред**.-Ижевск),
А.В.Косточко (Казань),
М.А.Корепанов (**отв. секретарь** –Ижевск)
В.И.Корнев (Ижевск),
А.А.Малыгин (С.-Петербург),
В.И.Нефедов (Москва),
В.А.Трапезников (Ижевск),
А.В.Трубачев (Ижевск)
И.Н.Шабанова (Ижевск),
Н.А. Халтуринский (Москва),
А.И.Холькин (Москва),
О.Н.Чупахин (Екатеринбург),
Ю.В.Фролов (Москва),
С.А.Цыганов (Москва).

Журнал издается Удмуртским научным центром Уральского отделения Российской академии наук

Тематика журнала

1. **Процессы горения и взрыва.**
2. **Математическое моделирование физико-химических процессов.**
3. **Кластеры, кластерные системы и материалы.**
4. **Межфазные слои и процессы взаимодействия в них.**
5. **Квантово-химические расчёты.**
6. **Нелинейные кинетические явления.**
7. **Наноэлектронные приборы и устройства.**

ISSN 1727-0227 (Print), ISSN 1727-0529 (Online)



© ИПМ УрО РАН

СОДЕРЖАНИЕ

МЕЖФАЗНЫЕ СЛОИ И ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В НИХ

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

ПЕРСОНАЛИИ

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Дорогие читатели журнала, уважаемые авторы и коллеги!

В конце 2004 года произошло важнейшее событие в жизни нашего журнала «Химическая физика и мезоскопия». Решением Президиума Уральского отделения Российской Академии наук утвержден новый состав редколлегии и журнал признан региональным академическим журналом.

Состав редколлегии существенно увеличен, что продиктовано потребностями быстрого и качественного рецензирования поступающих статей для ускорения выпуска номеров журнала.

В журнале расширяется круг помещаемых материалов. Кроме заявленных разделов по тематике журнала появится уже в этом номере раздел «Персоналии», в котором будут сведения о выдающихся ученых и специалистах, работающих в области химической физики и мезоскопии. Планируется раздел, отражающий достижения молодых ученых и студентов, а также информация о достижениях научных коллективов, касающихся тематики журнала, и рекламные объявления по новым наноматериалам, процессам нанотехнологии, наноразмерным методам исследования, соответствующей приборной и технологической технике, наряду со сведениями по новым программным продуктам.

Обращаем внимание спонсоров и рекламодателей на то, что журнал становится подписным изданием и имеет выход в Интернет через сайты Удмуртского научного центра Уральского отделения Российской Академии наук, Института прикладной механики УрО РАН, Физико-технического института УрО РАН, Удмуртского государственного университета, Ижевского государственного технического университета, Министерства образования и науки Российской Федерации. Ваша информация через Интернет станет доступной для научной общественности не только Уральского отделения РАН и сотрудников Вузовской науки Урала и Поволжья, но и ученых и специалистов всей России.

В данном номере журнала опубликованы работы ученых Москвы, Екатеринбурга и Ижевска, помещены Персоналии двух выдающихся ученых, юбилеи которых отмечены в начале 2005 года. Речь пойдет о нашем главном редакторе, академике РАН Алексее Матвеевиче ЛИПАНОВЕ (70 лет, 3 марта 2005 года) и о члене редколлегии, профессоре, докторе химических наук Геннадии Ефремовиче ЗАИКОВЕ (70 лет, 7 января 2005 года).

Редколлегия журнала сердечно поздравляет юбиляров и желает им крепкого здоровья и творческого долголетия.

Заместитель главного редактора
журнала «Химическая физика и мезоскопия» *В.И. КОДОЛОВ*

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 536.7+541.12

ПРИМЕНЕНИЕ ФУНКЦИЙ ЛАГРАНЖА И ПРОСТРАНСТВЕННО – ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕРОЯТНОСТИ ПРОЦЕССОВ

А.М. ЛИПАНОВ, В.И. КОДОЛОВ, Г.А. КОРАБЛЕВ

Научно-образовательный центр химической физики и мезоскопии УдНЦ УрО РАН, Ижевск, Россия

АННОТАЦИЯ. Предложен метод оценки вероятности протекания процессов с использованием функций Лагранжа. Обосновано введение пространственно - энергетического параметра, полученного на основе анализа поверхностной и объемной энергий систем и вывода приведенной энергии. Приведены примеры применения предложенного метода для расчета энергий активации химических реакций.

ВВЕДЕНИЕ

Для наносистем и процессов с их участием вычислительный аппарат на основе квантовой химии или на основе термодинамических представлений может дать неадекватную картину реальных процессов и его использование вызывает сомнения в достоверности получаемых результатов. К сожалению обоснованного перехода от квантово-химических расчетов, выполненных для пикосистем, к термодинамическим, применимым для макросистем, в настоящее время нет. Единый вычислительный аппарат, который можно применить к системам любого размера, только создается как единая сеть превращений пикосистем через наносистемы в макросистемы с учетом путей перехода, обусловленных направленностью взаимодействий компонентов систем.

Здесь может использоваться для характеристики энергии систем принцип аддитивности, а для оценки энергий взаимодействий и активности систем понятия «свободной энергии» и «энергии активации».

Нобелевский лауреат И. Пригожин предложил для оценки условий максимального выхода реакции использовать неопределенные множители Лагранжа [17]. Эти множители или функции использованы при применении решетчатой модели раствора, образованного молекулами двух или более сортов [18] полимеров.

Таким образом, возникает возможность, используя функции Лагранжа, провести оценку процессов образования наночастиц и наносистем из пикосистем, микрочастиц и

микросистем из соответствующих наноразмерных структур и, наконец, макрочастиц и макросистем из организованных микросистем. В отличие от квантово-химических расчетов, основанных на анализе всех электронных состояний, т.е. полной энергии системы, когда для упрощения расчетов нужно подбирать потенциалы полей для атомных остовов, использование Лагранжиана сокращает количество взаимодействующих электронных облаков до того минимума, при котором происходит наиболее выгодные с энергетической точки зрения процессы.

ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДОЛОГИИ

Вероятность протекания процессов в химических системах обусловлена изменением электронных плотностей в реагирующих связях и перераспределением электронной плотности в переходном состоянии (активированном комплексе). Оценку таких изменений можно провести с помощью квантово-химических вычислительных экспериментов, которые в основном базируются на волновом уравнении:

$$H\psi = E\psi \qquad (1)$$

При этом учитывается полная энергия, включающая кинетическую и потенциальную энергии системы. Используемый в уравнении Гамильтониан записывают как

$$H = T + U \qquad (2)$$

где T – кинетическая энергия, U – потенциальная энергия. При этом обычно кинетическая энергия включает вклады энергий поступательного, вращательного и колебательного движений, а потенциальная энергия соответствует энергиям притяжения и отталкивания. Сложные системы можно мысленно разбить на составляющие фрагменты, учитывая, что каждый фрагмент остается в системе, давая определенные вклады в ее кинетическую и потенциальную энергии. Чем активнее фрагмент, тем больше разница между его вкладами в кинетическую и потенциальную энергии.

Отметим, что разность между кинетической и потенциальной энергиями не что иное, как Лагранжиан –

$$\mathrm{L} = \mathrm{T} - \mathrm{U} \qquad (3)$$

Вместе с тем функции Гамильтона и Лагранжа взаимосвязаны:

$$H = \sum p\dot{q} - L \qquad (4)$$

где

$$\sum p\dot{q} = 2T \qquad (5)$$

По смыслу анализируемых функций представляется целесообразным рассматривать реакционность отдельных фрагментов системы, атомов, молекул, ионов, радикалов и иных химических частиц с применением функций Лагранжа, поскольку активность частиц реализуется в основном через соответствующие им движения и мерой активности может служить разность кинетической и потенциальной энергий. Если рассматривать химические связи в химических частицах, в которых ограничены поступательные и, в меньшей степени вращательные движения, то, по-видимому, все движения можно свести к колебаниям. Параметрами колебательных движений атомов в связях, во многом определяемых распределением электронной плотности в связи, являются частоты и амплитуды колебаний (частоты и длины волн связей). Увеличение амплитуды колебаний приводит в конце концов к разрушению связи. В свою очередь разрушение связей обусловлено в большинстве случаев возбуждением электронных оболочек, вплоть до ионизации отдельных атомов, находящихся в связи до её разрушения. Разность между энергией колебаний и энергией притяжения отражает по смыслу функцию Лагранжа (L). Если последовательно рассматривать устойчивость или реакционную способность, двигаясь от атомов к более сложным многоатомным образованиям, то функции Лагранжа и его уравнения возможно применить к любым пикоразмерным частицам. Можно отождествить энергию колебаний с поверхностной энергией, а энергию притяжения – с объемной энергией. Рассматривая их как системы, состоящие из взаимодействующих между собой внутренней и поверхностной частей или «ядра» и «оболочки», обладающих своими энергиями и массами, можно записать общие приведённые массу и энергию в виде

$$\varepsilon_{\text{ìð}} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \qquad (6)$$

$$m_{\text{ïð}} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \qquad (7)$$

где ε_1 и m_1 - энергия и масса «ядра», ε_2 и m_1 – энергия и масса «оболочки». Здесь можно определить энергию «оболочки» как поверхностную энергию, а энергию «ядра» как объёмную энергию. Для атома объёмная энергия ε_1 может выражать его потенциальную энергию, определяемую энергией притяжения электронной оболочки к атомному ядру согласно уравнению

$$\varepsilon = \frac{q^2}{r_i}, \qquad (8)$$

где $q = \frac{Z^*}{n^*}$, а Z^* и n^* - эффективный заряд ядра атома и эффективное главное квантовое число, r_i – орбитальный радиус i-той орбитали химической частицы (для атома – орби-

тальный радиус). Энергия ε_2 определяется подвижностью электронного облака внешних орбиталей, что может быть выражено через орбитальную энергию, которую можно представить или через энергию ионизации атома (E_i), или через энергию связи электронов на данной орбитали (w_i):

$$\varepsilon'_2 = E_i; \quad \varepsilon_2'' = w_i n_i \qquad (9,9a)$$

где E_i – энергия ионизации атома, w_i – орбитальная энергия, n_i – число электронов на i-той орбитали. Подставив эти значения в уравнение приведённой энергии, получим параметр, который в работе [3] назван эффективным пространственно-энергетическим параметром $P_э$.

$$P_э' = (E_i q_i^2/r_i)/(E_i + q_i^2/r_i); \quad P_э'' = (w_i n_i q_i^2/r_i)/(q_i^2/r_i + w_i n_i) \qquad (10,10a)$$

Это выражение можно преобразовать в уравнение

$$P_0 = \frac{q^2 E_i r_i}{q^2 + E_i r_i}. \qquad (9)$$

При этом $$P_0 = P_э \times r_i \qquad (11a)$$

В данном параметре находят отражение два противоположных, точнее противодействующих, фактора. С одной стороны, в атоме отрицательно заряженные электронные оболочки «прижимаются» к ядру (ε_1), с другой стороны, более подвижные валентные электроны на поверхности атома стремятся «скомпенсировать» накопленную энергию с окружающей средой (ε_2). Поскольку направления их действий противоположны, то чем меньше E_i, тем активнее частица и наоборот, чем больше, q^2/r_i, тем она более стабильна. По физическому смыслу эти понятия близки к кинетической и потенциальной энергии в функции Лагранжа. Вместе с тем полученный параметр характеризует состояние атома или другой химической частицы или компонента в окружающей среде при определённых внешних условиях.

Таким образом, следует, что пространственно-энергетический параметр P_0 является своеобразным «паспортом» химической частицы и близок по смыслу к химическому потенциалу μ_i

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}}; \qquad (10)$$

G – свободная энергия Гиббса, F – свободная энергия Гельмгольца, H - энтальпия, U – внутренняя энергия, n_i – число молекул i-го компонента, S - энтропия, p – давление, V – объем.

Такое представление открывает возможность применения Р-параметра для оценки вероятных взаимодействий по аналогии с известными способами использования химического потенциала. Поэтому вводится безразмерный параметр α, равный относительной разности Р-параметров взаимодействующих атомов-компонентов

$$\alpha_i = \Delta P_i/(\Sigma P_i/x), \qquad (11)$$

где x – количество участвующих во взаимодействии атомов.
Для парных взаимодействий –

$$\alpha = \frac{\Delta P}{\left(\frac{\sum P_i}{2}\right)} \qquad (12)$$

В работе [3] параметр α используется в качестве коэффициента, характеризующего изоморфизм компонентов, по аналогии с использованием химического сродства –

$$A = -\sum v_i \mu_i \qquad (13)$$

где μ_i – химические потенциалы компонентов, v_i – количество частиц, участвующих во взаимодействии компонентов. При изоморфизме или изоструктурных превращениях чем меньше A и α, тем более вероятны превращения. Если эта аналогия верна, то с уменьшением α должна возрастать скорость взаимодействия. Вероятность протекающих процессов обычно оценивают по константе скорости процесса, которая определяется по уравнению Аррениуса –

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \qquad (14)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель, зависящий от изменения энтропии процесса, E_a – энергия активации процесса. Естественно, в большей степени влияет на скорость процесса именно энергия активации. Поэтому необходимо оценить, как пространственно-энергетические параметры влияют на энергию активации и предэкспоненциальный множитель. При термодинамическом подходе к анализу уравнения (16) можно записать -

$$k = \chi \frac{k_{\acute{a}} T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}\right) \qquad (15)$$

или

$$k = \chi \frac{k_{\hat{a}}T}{h}\exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}\right), \qquad (16)$$

где χ – трансмиссионный множитель, k_b – константа Больцмана, T - температура, h – постоянная Планка, $\Delta G^{\#}$ - изобарно-изотермный потенциал, $\Delta S^{\#}$ - изменение энтропии в процессе, $\Delta H^{\#}$ - изменение энтальпии при переходе в активированное состояние.
В свою очередь

$$E_a = \Delta H^{\#} + RT \qquad (17)$$

Если вышеизложенный подход верен, то при введении относительных величин, т.е проведении операции обезразмеривания, поскольку α является безразмерным параметром, можно представить –

$$dE_a/E_a = n\alpha \qquad (18)$$

После интегрирования формулу для E_a можно преобразовать к виду:

$$E_a = a\exp(n\alpha) = a\exp\left(\sum P\right)l, \qquad (19)$$

где a – переводной коэффициент в систему СИ (4,184 кДж/моль), n – число взаимодействующих компонентов, l – коэффициент, приводящий значения P к α.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭНЕРГИЙ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИЙ И ВЕРОЯТНОСТИ ИХ ПРОТЕКАНИЯ

Для подтверждения приведённых аргументов в пользу применения функций Лагранжа и выведенных пространственно-энергетических параметров для оценки энергий активации взаимодействия атомов и отдельных фрагментов («блоков») в газовой фазе. При этом были внесены уточнения и дополнения в предполагаемую схему расчётов Р-параметров. Например, для ионов в формуле для $P_и$ учитывается радиус иона –

$$P_{\grave{e}} = \frac{\sum P_0}{r_i} \qquad (20)$$

Для сложных систем расчёт Р-параметров проводился по формулам:

$$\frac{1}{P_i} = \frac{1}{N_1 P_A^{'}} + \frac{1}{N_2 P_A^{''}} + \ldots \qquad (21)$$

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{N_1 P_n^{'}} + \frac{1}{N_2 P_n^{"}} + \ldots \qquad (22)$$

Здесь N_1 и N_2 – числа однородных атомов в молекуле (например для H_2 N=2).

Введение множителей N_1 и N_2 означает, что в данной модели используется и принцип аддитивности Р-параметров. Например, система CH_2COCH_3 рассматривалась, как состоящая из трех таких блоков CH_2, CO и CH_3. Р-параметр каждого из них находился в соответствии с уравнениями (10, 11), затем алгебраическое сложение P_i, $P_И$ – параметров этих блоков дает суммарный P_C – параметр всей структуры. При этом радиус атома водорода значительно зависит от характера химической связи. Для атома водорода в основном состоянии в качестве размерной характеристики использовался боровский радиус (0,529 Å) и рассчитывался P_i^0 -параметр (для электронейтрального атома). Эта же величина Р-параметра водорода использовалась и для структур с ковалентной связью, то есть предполагалось, что $P_i^0 = P_и^+ = 9{,}0624$ эВ. Для реакций, где возможно взаимодействие с ионом H^- использовался ионный радиус водорода (1,36 Å), что дает в расчете $P_и^- = 3{,}525$ эВ для иона водорода.

Для расчета энергий активаций свободных атомов с компонентами использовались рассчитанные значения Р-параметров, приведенные в табл. 1, 2.

Следует отметить, что при $\alpha \to 0$, $E_a \to 4{,}184$ ($\frac{КДж}{моль}$). Тогда как значения E_a (в эксперименте) находятся для этих случаев (табл. 3) обычно в пределах от 0 до 4 ($\frac{КДж}{моль}$). Иначе говоря уравнение (19) менее точно работает при значениях $\alpha \to 0$. В табл. 4 приведены расчеты энергии активации газофазных реакций с участием галогеноводородных молекул, ионный характер которых учитывался через коэффициент $\gamma = \frac{\mu}{\mu_{HCl}}$, где μ - дипольный момент данного соединения; μ_{HCl} - дипольный момент молекул HCl. В данном случае уравнение (8) принимает вид:

$$E_a = a\gamma e^{n\alpha} \qquad (23)$$

где n = 1, 2, 3…

В табл. 5 приведены выборочные расчеты E_a для молекулярных реакций по уравнениям (19 и 23) и по уравнению:

$$\alpha_{i,и} = \frac{P^{I}_{i,и} - P^{II}_{C}}{(P^{I}_{i,и} + P^{II}_{C})/2} \qquad (24)$$

Анализ табл. 5 приводит к выводу о том, что уравнение (19) и в этих случаях работает достаточно удовлетворительно. Точность расчетов обычно находится в пределах 10-15%, что не превышает относительной погрешности большинства экспериментов.

Таблица 1. P – параметры атомов

Атом	Валентные орбитали	E (эВ)	r_i (Å)	q^2 (эВÅ)	P_0 (эВÅ)	ΣP_0 (эВÅ)	$P_i = \frac{\Sigma P_0}{r_i}$ (эВ)	$r_И$ (Å)	$P_И = \frac{\Sigma P_0}{r_И}$ (эВ)	Приме-чание
H	$1s^1$	13,599	0,529	14,398	4,794	4,794	9,0624	1,36	3,525	для H^-
C	$2p^1$	11,260	0,596	35,395	5,641					
	$2p^1$	24,383	0,596	35,395	10,302	15,943	26,750			
	$2s^1$	47,860	0,620	37,243	16,515					
	$2s^1$	64,480	0,620	37,243	19,281	51,739	86,810	2,60	19,900	для C^{4-}
								0,20	258,7	для C^{4+}
N	$2p^1$	14,54	0,488	52,912	6,257	6,257	12,822			
	$2p^1$	29,60	0,487	52,912	11,329	17,586	36,111			
	$2p^1$	47,426	0,487	52,912	16,078	33,664	68,984	1,48	22,746	для N^{3-}
	$2s^1$	77,472	0,521	53,283	22,966	56,63	108,69			
	$2s^1$	97,89	0,521	53,283	26,012	82,642	158,62	0,15	550,9	для N^{5+}
O	$2p^1$	13,618	0,414	71,380	5,225	5,225	12,621	1,36	3,8419	для O^-
	$2p^1$	35,118	0,414	71,380	12,079	17,304	41,797	1,36	12,724	для O^{2-}
F	$2p^1$	17,423	0,360	94,641	5,882	5,882	16,389	1,345	4,3774	
Cl	$3p^1$	12,268	0,728	59,842	8,125	8,125	11,161	1,81	4,4890	
Br	$4p^1$	11,84	0,851	73,346	8,859	8,859	10,410	1,96	4,5199	
I	$5p^1$	10,451	1,044	77,65	9,567	9,567	9,1638	2,20	4,3486	
Na	$3s^1$	5,138	1,713	10,058	4,694	4,694	2,7402	0,98	4,7898	

Таблица 2. Структурные Р- параметры

Моле-кула	1-й компонент		2-й компонент		3-й компонент		P_i (эВ)	$P_И$ (эВ)	$P_C=\sum P_i$ (эВ); $P_C=\sum P_и$ (эВ)
	P_i^I (эВ)	$P_И^I$ (эВ)	P_i^{II} (эВ)	$P_И^{II}$ (эВ)	P_i^{III} (эВ)	$P_И^{III}$ (эВ)			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
HF	9,0624	9,0624	16,389	4,3774	-	-	5,835	2,9516	-
HCl	9,0624	9,0624	11,161	4,4890	-	-	5,001	3,002	-
HBr	9,0624	9,0624	10,410	4,5199	-	-	4,8447	3,0157	-
HI	9,0624	9,0624	9,1638	4,3486	-	-	4,5563	2,9385	-
H_2O		2x9,0624	41,797	3,8419	-	-	12,6425	3,1748	-
		2x9,0624		12,724	-	-		7,4759	-
ClO	11,161	4,489	2x41,797	12,724	-	-	8,8088	3,3183	-
CH_4	86,81	19,900	4x9,0624	4x9,0624	-	-	25,572	12,487	-
		258,7		4x3,525	-	-		3,4776	-
CH_3	86,81		3x9,0624				20,703		-
$C^{4+}H_3^-$		258,7		3x3,525				10,16	-
$C^{4-}H_3^+$		19,90		3x9,0624				11,490	-
C_2H_6		10,16		10,16	-	-	-		10,16x2=20,32= $\Sigma P_И$'
	20,703		20,703					-	20,703x2=41,41= ΣP_i
		11,490		11,490			-		11,49x2=22,98= $\Sigma P_И$''
CH_2	86,81	19,90	2x9,0624	2x9,0624			14,99	9,4856	-
		258,7		3,525				6,865	-

C_2H_4 или $2(CH_2)$	14,99		14,99				-	-	14,99+14,99=29,988= ΣP,
		6,865		6,865					6,865x2=13,730= $\Sigma P_И$'
		9,4856		9,4856			-		9,4856x2=18,971= $\Sigma P_И$"
C_2H_2	2x86,81		2x9,0624		-	-	16,412		-
		2x19,90		2x9,0624	-	-		12,454	-
CO_2	86,81	258,7	2x41,797	2x12,724	-	-	42,585	23,169	-
NH_3		22,746		3x9,0624	-	-		12,835	-
	68,984		3x9,0624		-	-	19,502		-
CCl_4	86,81	258,7	4x11,161	4x4,489	-	-	29,483	16,791	-
		19,90		4x4,489	-	-		9,4392	-
CO	86,81		41,797				28,213		-
		258,7		12,724				12,128	-
		258,7		3,8419				3,7857	-
OH	41,797		9,0624		-	-	7,4474		-
		12,794		9,0624	-	-		5,3047	-
HO_2	9,0624		2x41,797		-	-	8,1758		-
CF_3	86,81	258,7	3x16,389	3x4,3774	-	-	31,389	12,497	-
		19,9		3x4,3774				7,9745	-
C_6H_5	6x86,81		5x9,0624		-	-	41,697		-
		6x258,17		5x3,525				17,427	-

$C_6H_5CH_3$		17,427		11,490					17,427+11,490=28,917= =ΣР$_И$'
CH_3COCH_3		10,16		3,7857		10,16			2x10,16+3,7857=24,106= =ΣР$_И$
	20,703		28,213		20,703				20,703x2+28,213=69,619 =ΣР$_i$
CH_2COCH_3		9,4856		3,7857		11,490			9,4856+11,490+3,7857= 24,760=ΣР$_И$
CH_3COOH или ($HCOOCH_3$)		11,490		3,7857		5,3047			11,490+3,7857+5,3047= =20,580=ΣР$_И$
C_3H_8 или [2(CH_3)+CH_2]		2x11,490		9,4856					2x11,490+9,4856=33,466 =ΣР$_И$

Таблица 3. Энергия активации реакций свободных атомов ($\frac{КДж}{моль}$)

Реакция	Первый компонент		Второй компонент		α_ι	$\alpha_И$	n	Энергия активации	
	P^{I}_{ι} (эВ)	$P^{I}_{И}$ (эВ)	P^{II}_{ι} (эВ)	$P^{II}_{И}$ (эВ)				Расчет	Экспери-мент
$H+H_2=H_2+H$		9,0624		2x9,0624		0,667	3	30,95	28 - 38,5
$H+F_2=HF+F$		9,0624		2x4,3774		0,034	3	4,64	6,27 - 17,6
		3,525		2x4,3774		0,852	2	22,99	
$H+Cl_2=HCl+Cl$		9,0624		2x4,4890		0,0094	3	4,30	4,18 - 12,6
		3,525		2x4,4890		0,871	1	10,0	
$H+Br_2=HBr+Br$		9,0624		2x4,5199		0,0025	3	4,22	3,76 - 4,6
$H+I_2=HI+I$		9,0624		2x4,3486		0,041	3	4,73	0 - 2,1
$H+O_2=OH+O$		9,0624		2x12,724		0,95	3	72,3	60,5 - 79,1
$H+H_2O=H_2+OH$		9,0624		3,1748		0,962	3	75,04	83,3 - 106,7
$H+CH_4=H_2+CH_3$		9,0624		3,4776		0,891	3	60,6	18,8 - 63,2
		9,0624		3,4776		0,891	2	24,9	
$H+ClO=HCl+O$	9,0624		8,8088		0,028		3	4,55	5,43
$H+CO_2=OH+CO$		9,0624		23,169		0,875	4	138,8	98,3 - 139,3
$H+NH_3=H_2+NH_2$	9,0624		19,502		0,731		3	37,4	41,8 – 46,02

$H+C_2H_6=H_2+C_2H_5$	9,0624		19,502		0,731		3	41,7	41,8
		9,0624		20,32		0,869	3	56,7	18,4 – 66,9
		9,0624		22,98		0,869	2	23,8	
$Na+CCl_4=NaCl+CCl_3$		4,7898		9,4392		0,69	2	16,6	14,6
							3	33,1	35,1
$F+H_2=HF+H$	16,389		2x9,0624		0,101		3	5,7	7,11 – 29,3
							4	6,27	
		4,3774		2x3,525		0,468	3	17,0	
							4	27,2	
$Cl+H_2=HCl+H$		4,4890		2x3,525		0,444	3	15,8	17,9 – 24,7
							4	24,7	

Таблица 4. Энергия активации газофазных реакций галогеноводородных систем ($\frac{КДж}{моль}$)

Реакция	Первый компонент		Второй компонент			$\gamma = \frac{\mu}{\mu_{HCl}}$	α	n	Энергия активации	
	P_i^I (эВ)	$P_И^I$ (эВ)	P_i^{II} (эВ)	$P_И^{II}$ (эВ)	μ				Расчет	Экспери-мент
$H+HCl=H_2+Cl$	9,0624		5,001		1,08	1	0,577	3	23,7	21,8
$H+HBr=H_2+Br$	9,0624		4,8447		0,79	0,731	0,607	2	10,3	4,6 – 12,6
$H+HI=H_2+I$	9,0624		4,5563		0,38	0,352	0,662	1	2,85	2,01 ± 1,46
Na+HCl=NaCl+H	2,7402		5,001		1,08	1	0,584	3	24,1	25,5
Na+HBr=NaBr+H	2,7402		4,8447		0,79	0,731	0,555	2	9,28	7,95
Na+HI=NaI+H	2,7402		4,5563		0,38	0,352	0,498	1	2,42	0,84
$CH_3+HCl=CH_4+Cl$		11,490		3,002	1,08	1	1,172	1	13,5	9,62 – 18,4
$CH_3+HBr=CH_4+Br$		11,490		3,016	0,79	0,731	1,170	1	9,80	6,28 – 12,1
$CH_3+HI=CH_4+I$		11,490		2,9385	0,38	0,352	1,185	1	4,82	5,02
$H+HF=H_2+F$		9,0624		2,9516	1,91	1,769	1,017	3	156,4	146,4

μ – дипольный момент

Таблица 5. Энергия активации газофазных реакций молекул и радикалов ($\frac{КДж}{моль}$)

Реакция	Первый компонент		Второй компонент		α_i	$\alpha_и$	n	Энергия активации	
	P_i^I (эВ)	$P_и^I$ (эВ)	P_i^{II} (эВ)	$P_и^{II}$ (эВ)				Расчет	Экспери-мент
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$CH_3+O_2=CH_3+O$	20,703		2x41,797		1,206		3	155,9	143,9
$CH_3+O_2=HCHO+OH$		11,490		2x12,724		0,756	4	86,1	75,3
$CH_3+O_2=HCHO+OH$		10,16		2x3,8419		0,224	2	6,55	6,28 ± 2,09
$CH_3+O_2=HCO+H_2O$		10,16		2x3,8419		0,224	1	1,25	1,13 ± 2,03
$CH_3+H_2=CH_4+H$		10,16		2x9,0624		0,563	5	69,9	64,02 ± 4,184
		10,16		2x9,0624		0,563	4	39,8	37,7 ± 8,36
		10,16		2x3,525		0,479	4	28,4	33,5
$CH_3+Cl_2=CH_3Cl+Cl$		11,490		2x4,489		0,245	4	11,16	9,62
$CH_3+Br_2=CH_3Br+Br$	20,703		2x10,41		0,0056		4	4,28	3,77
	20,703		2x10,41		0,0056		3	4,26	1,84
$CH_3+I_2=CH_3I+I$	20,703		2x9,1638		0,128		4	6,81	5,02
	20,703		2x9,1638		0,128		2	5,40	
$CF_3+H_2=CF_3H+H$	31,389		2x9,0624		0,539		4	35,6	36,8
	31,389		2x9,0624		0,539		6	106,2	105,2
		12,497		2x9,0624		0,368	6	38,0	36,8 – 105,2
		7,9745		2x9,0624		0,778	3	43,2	44,6 ± 0,59

$CF_3+CCl_4=CF_3Cl+CCl_3$		7,9745		16,791		0,712	3	35,4	43,5
$HO_2+H_2=H_2O_2+H$	8,1758		2x9,0624		0,757		4	86,30	100,4
		6,6824		2x9,0624		0,923	3	66,6	61,9 ± 9,2
		6,6824		2x9,0624		0,923	4	169	145
$CH_3+C_3H_6=CH_4+C_3H_5$	20,703		44,985		0,739		3	38,4	34,3
$CH_3+C_2H_4 \rightarrow C_3H_7$		10,16		18,971		0,605	3	25,7	28,5 ± 1,96
$CH_3+C_2H_4=CH_4+C_2H_3$		10,16		18,971		0,605	4	47,06	41,8 ± 1,7
$CH_3+C_2H_6=CH_4+C_2H_5$	20,703		41,406		0,667		3	30,92	34,7
		11,490		2x11,490		0,667	3	30,92	34,7
$CH_3+C_6H_5CH_3=CH_4+$ $+C_6H_5CH_2$		11,490		28,917		0,86	3	55,6	51,5
		11,490		28,917		0,86	2	23,4	23,4
	20,703		41,697		1,004		2	31,1	30,5 ± 1,26
$CH_3+CH_3COCH_3=CH_4+$ $+CH_2COCH_3$	20,703		69,619		1,083		2	36,5	39,7 ± 6,3
		11,490		24,106		0,709	3	35,1	33,7
$CH_3+HCOOCH_3=$ $=CH_4+CH_3OCO$		11,490		20,580		0,679	3	31,99	35,98
$C_6H_5+CH_4=C_6H_6+CH_3$	41,697		25,572		0,729		3	37,2	31,4 ± 2,1
$CF_3+CH_4=CF_3H+CH_3$		12,497		3,4776		0,565	4	40,03	39,7 – 50,8
		7,9745		3,4776		0,785	3	44,1	43,1
$C_2H_4+CH_2COCH_3 \rightarrow$ $\rightarrow C_3H_6COCH_3$		13,730		24,760		0,573	3	23,35	27,6 ± 1,25

При этом n = 1, 2, 3, 4, 5, 6.

Отметим, что основному "разрешенному" состоянию порогового значения энергии (энергии активации) соответствует n = 3 – для систем, содержащих радикалы и молекулы (как и для реакций с участием свободных атомов).

Таким образом, данный подход дает достаточно рациональный, практически удобный и научно-обоснованный метод расчета энергии активации химических реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. Пригожин, Р. Дефэй. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966, 509С.
2. П.П. Пугачевич, Э.М. Бегляров, И.А. Лавыгин. Поверхностные явления в полимерах. М.: Химия, 1982. 198с.
3. Г.А. Кораблев. Дисс. док. хим. н. Ижевск: ИПМ УрО РАН, 2003.

SUMMARY. The method of possibility estimation of propagation processes with the application of LaGrange functions is proposed. The introduction of spatial-energetic parameters obtained on the base of systems surface and volume energies analysis and then reduction energy of system is well-grounded. The examples of method application for the calculation of chemical reaction activation energies are given.

УДК 532.519.6

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ ЖИДКОСТИ С ПЕРЕМЕННОЙ СТРУКТУРОЙ

А.М. ЛИПАНОВ, А.А. ВАХРУШЕВ, А.В. ВАХРУШЕВ

Институт прикладной механики УрО РАН, Ижевск, Россия

АННОТАЦИЯ. Сформулирована задача расчета течения жидкости, в которой при изменении макропараметров течения изменяются её микроструктурные свойства и реологическое поведение. Выполнены численные исследования течения жидкостей с температурным пределом изменения вязкости.

ВВЕДЕНИЕ

В связи необходимостью расчета микро – и нанотечений жидкостей, весьма актуальным стало исследование потоков, в которых происходят структурные изменения [1-3]. В таких потоках при варьировании макропараметров течения (давление, температура и др.) изменяются микроструктурные параметры жидкости, а, следовательно, и реологическое поведение. При этом происходит дискретное (скачкообразное) увеличение или уменьшение коэффициента вязкости. Понимание процессов, сопровождающих течение такого типа жидкостей, играет важную роль при выявление фундаментальных закономерностей влияния изменения структурных свойств на параметры течения, а также при проектировании и оптимизации различных промышленных и технологических процессов.

В настоящей работе, в развитие ранее выполненных исследований [4,5], приведены результаты расчетов течения жидкостей с температурным пределом изменения её структуры и вязкости.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Постановка задачи расчета течения [6,7] со структурным изменением вязких свойств включает в себя, наряду с гидродинамической моделью, модель реологического поведения жидкости с дискретным изменением вязкости, а также температурную зависимость структуры от характеристик потока. При этом граница области изменения вязкости не имеет заранее заданного положения, а передвигается в зависимости от эволюции температуры и других параметров потока. Вязкость на границе раздела областей

с различной структурой жидкости меняется “ступенчато”. Таким образом, имеем задачу течения “двухфазовой” жидкости с переменной границей раздела фаз.

Система уравнений, описывающая данную задачу, включает: обобщенную систему уравнений гидродинамики (1), (2) и уравнение энергии (3) в безразмерных переменных:

$$\frac{\partial \omega}{\partial t}+\frac{\partial \psi}{\partial y}\cdot\frac{\partial \omega}{\partial x}-\frac{\partial \psi}{\partial x}\cdot\frac{\partial \omega}{\partial y}=\Delta(\eta\cdot\omega)+\Phi_{\omega}, \tag{1}$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2}=-\omega, \tag{2}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t}+\frac{\partial \psi}{\partial y}\cdot\frac{\partial T}{\partial x}-\frac{\partial \psi}{\partial x}\cdot\frac{\partial T}{\partial y}=\frac{1}{Pe}\Delta T+\frac{E}{Re}\Phi_T, \tag{3}$$

$$\Phi_{\omega}=-2\left[\frac{\partial^2\eta}{\partial x^2}\cdot\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}-2\cdot\frac{\partial^2\eta}{\partial x\partial y}\cdot\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial y}+\frac{\partial^2\eta}{\partial y^2}\cdot\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\right], \tag{4}$$

$$\Phi_T=4\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}-\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\right)^2. \tag{5}$$

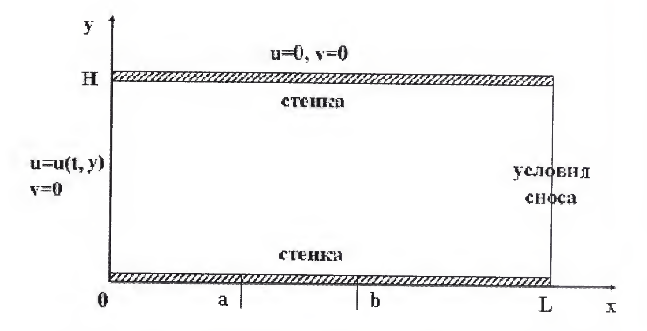


Рис.1. Продольное сечение прямого канала: a-b – участок нагрева или охлаждения стенки канала

где ω – завихренность потока; ψ – функция тока; T – температура потока; $\eta = \eta(x, y, ...)$ – вязкость жидкости; t, x, y – пространственно-временные координаты; $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$ – оператор Лапласа; Re – число Рейнольдса; Pe – число Пекле; E – число Эккерта; Φ_ω – диссипативная функция в уравнении переноса “вихря”; Φ_T – диссипативная функция в уравнении энергии.

Система уравнений (1)-(5) дополняется дискретной зависимостью вязкости от температуры

$$\begin{aligned} &\eta = \eta_0, T \le T_0; \\ &\eta = \eta_1, T > T_0, \end{aligned} \qquad (6)$$

где η_0, η_1 - дискретные значения вязкости; T_0 - температура структурного перехода.

Сформулированная задача, в общем случае, не имеет аналитического решения, поэтому были использованы конечно-разностные численные методы, реализованные в пакете программ расчета для однопроцессорных и мультипроцессорных вычислительных комплексов [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

В качестве примера, приведем расчет течения, в котором, в основном потоке, коэффициент вязкости равен η_{min}, а при охлаждении среды до определенной температуры происходит его дискретное увеличение от η_{min} до η_{max}, то есть изменяется реологическое поведение жидкости. Характерное число Рейнольдса, соответствующее невозмущенному потоку в канале, – $\mathrm{Re} = 10$ при вязкости потока η_{min}.

Таким образом, в ходе вычислений рассматривалась “двухфазовая” среда; использовался температурный предел изменения вязкости, равный 30% от среднего значения температуры T в невозмущенном потоке. Результаты расчетов приведены на рис. 2 (линии тока), рис. 3 (поле температур), рис.4 (поле вектора скорости потока).

Процессы, происходящие в потоке при возникновении локальной области структурного изменения вязких свойств среды, аналогичны обнаруженным в [4, 5] при моделировании неподвижного скачка вязкости. Происходит замедление потока в зоне охлаждения и его ускорение (в силу условия постоянства расхода) вблизи противоположной стенки канала.

Видно (рис. 2-b), что при коэффициенте увеличения вязкости $\eta_{max} / \eta_{min} = 12.5$ происходит образование циркуляционного течения. Наличие обратного основному потоку движения жидкости приводит к отклонению температурного фронта (рис. 3-b)

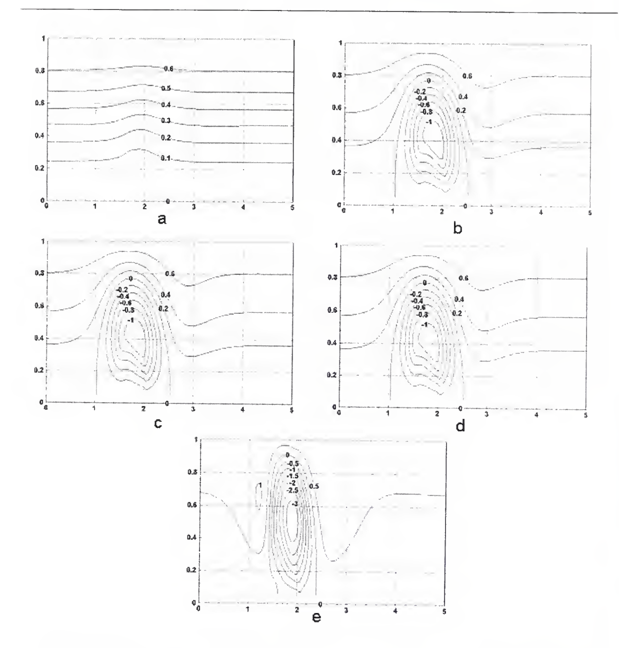


Рис.2. Линии тока при течении жидкости со структурным изменением вязкости при коэффициенте увеличения вязкости η_{max}/η_{min}, равном: a – 10; b – 12,5; c – 15; d – 17,5; e – 20

вблизи охлажденной стенки. Вмести с этим, изменяется положение границы области повышенной вязкости.

Описанные явления приводят к нестационарности процесса. Поле скоростей постоянно перестраивается под влиянием смещения границы структурного увеличения вязкости, что, в свою очередь, приводит к изменению распределения температуры в потоке. Возникают колебательные движения, и течение не выходит на стационарный режим. С ростом коэффициента увеличения вязкости η_{max}/η_{min} амплитуда колебания зна-

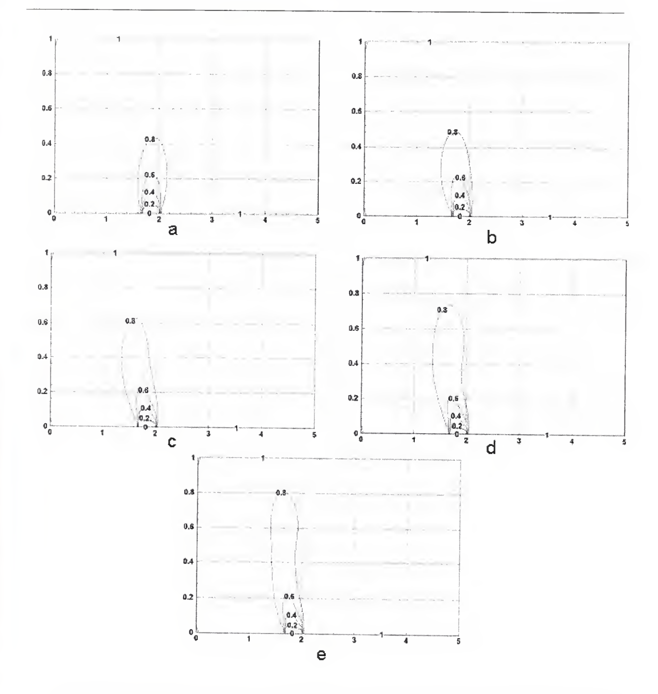


Рис.3. Распределение поля температур при течении жидкости со структурным изменением вязкости

чений в поле скоростей увеличивается, возникают дополнительные циркуляционные зоны, хорошо заметные на рис. 4 при изменении направления векторов скорости в различных точках расчетной области.

Число дополнительных зон обратного течения с ростом вязкости увеличивается от одной (рис. 4-d) до двух (при росте вязкости в 20 раз, соответствующем рис. 4-e): образуются основная циркуляционная зона в области охлаждения и две вторичные вблизи противоположной стенки.

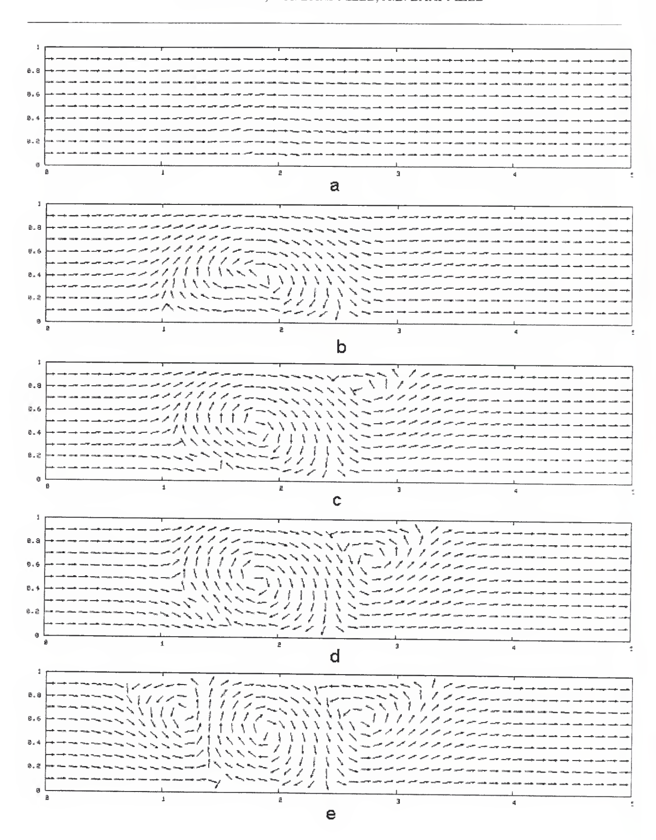


Рис.4. Направление вектора скорости $\vec{v}$ при росте вязкости в $10, 12.5, 15, 17.5, 20$ раз (течение жидкости со структурным изменением вязкости)

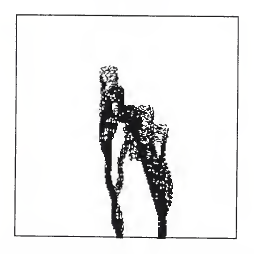


Рис.5. Положения границы повышенной вязкости в различные моменты времени

При дальнейшем увеличении максимального значения вязкости η_{max} в области охлаждения поток теряет устойчивость, положение границы «фазового» изменения вязких свойств постоянно изменяется во времени (рис.5).

Управляющим параметром рассмотренной реологической модели структурного изменения вязкости может являться значение температурного предела. Так, при уменьшении степени охлаждения жидкости, необходимой для изменения вязкости, появление циркуляционных зон происходит при меньших значения коэффициента увеличения вязкости η_{max} / η_{min} и наоборот.

Таким образом, выполненные численные показывают, что изменение структуры жидкости существенно изменяет параметры течения, вызывая появление циркуляций в потоке и различные нестационарные явления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Астарита Дж., Марруччи Дж.. Основы гидромеханики неньютоновских жидкостей. – М.: Мир, 1978. - 309 с.
2. Siginer D., De Kee D., Chhabra R.P. (Eds.), Advances in the Flow and Rheology of Non-Newtonian Fluids Parts A & B By Elsevier, Amsterdam, 1999, 1515 pp.
3. Chhabra R.P. , Richardson J.F. Non-Newtonian Flow in the Process Industries. Butterworth-Heinnemann, Oxford, 1999.- 436p.p.
4. Липанов А.М., Вахрушев А.А., Вахрушев А.В. Анализ влияния локальных зон повышенной вязкости на течение в каналах // Внутрикамерные процессы и горение: Сборник трудов 3-й международной конференции (ICOC-2002, Москва, октябрь 2002г.) – Ижевск: ИПМ УрО РАН, 2004. – С.75-88.
5. Vakhrouchev A.A., Lipanov A.M., Vakhrouchev A.V. Numerical analysis of the flows

with local zones changed viscosity // Математическое моделирование в образовании, науке и производстве: Материалы 3-ей Международной научно-практической конференции. – Тирасполь: РИО ПГУ, 2003. – С.119-120.

6. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. - М.: Наука, 1973. - 848 с.
7. Роуч П. Вычислительная гидродинамика. – М.: Мир, 1980.- 616 с.
8. Липанов А.М., Вахрушев А.А. и др. Объединение компьютерных ресурсов вузовско - академической телекоммуникационно - вычислительной сети в единую среду, состоящую из высокопроизводительных распределенно – вычислительных кластеров: Отчет о НИР/ ИПМ УрО РАН. – По государственному контракту 40.667.11.0011 от 19.04.02; Инв.N48 от 20.06.2003. – Ижевск, 2003. – 92с.

SUMMARY. The task of the viscous liquid flow simulation, with micro-structural parameters and reological law being influenced by changes in macro factors, is formulated. Numerical calculations of liquid flow with temperature depended viscosity change barrier are carried out.

УДК 541.123+621.791.052

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ОБЪЕМНОЙ ДИФФУЗИИ И САМОДИФФУЗИИ ЭЛЕМЕНТОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

С. Д. СОЛОВЬЕВ, Г. А. КОРАБЛЕВ*, В. И. КОДОЛОВ*

Ижевский государственный технический университет, Ижевск, Россия
*Научно-образовательный центр химической физики и мезоскопии УдНЦ УрО РАН, Ижевск, Россия

АННОТАЦИЯ. Приведена методика расчета энергии активации самодиффузии и объемной диффузии атомов в твердых телах, основанная на эффективной энергии межатомного взаимодействия. Результаты проведенных многочисленных расчетов удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными по диффузии элементов в твердых телах.

ВВЕДЕНИЕ

В таких технологических методах производства как сварка, наплавка, термическая обработка и ряда других основной вклад в образование соединений между материалами, формирование их структуры и получаемые при этом свойства вносит процесс диффузии. Его основной характеристикой является энергия активации направленного перемещения атомов химических элементов в кристаллической решетке твердого тела.

Теоретическим расчетам и экспериментальным методам определения энергии активации посвящено достаточно много исследований [1-3]. Однако сопоставление литературных данных выявило наличие весьма существенных противоречий [4]. Например, для хорошо изученного процесса самодиффузии кремния расхождение теоретических и экспериментальных значений энергии активации составляет 1,56 эВ, а значения для диффузии железа в сплаве Fe+1%Mn, полученные на основе метода радиоактивных изотопов, отличаются от значений полученных с помощью металлографического метода [5] на 2,37 эВ. Кроме того, анализ приведенных в работе [6] результатов показал, что диффузионная подвижность атомов компонента B в окружающей его среде атомов компонента A существенно меняется при наличии в ней атомов третьего компонента C, как в сторону увеличения, так и уменьшения в зависимости от свойств последнего.

Согласно современным представлениям о строении твердых тел диффузия атомов происходит в основном по вакансионному механизму, так как для этого требуются наименьшие затраты энергии по сравнению с другими возможными механизмами [1-3, 7,8]. Миграция атома в соседний с ним узел или междоузлие возможна только при со-

общении ему дополнительной энергии, которая равная по величине энергии того потенциального барьера, который он должен преодолеть. Установлено, что данная величина общей энергии атома равна сумме энтальпий образования и перемещения вакансий [2]. Поскольку атомы твердых тел состоят из ионов и относительно свободных электронов, движущихся в определенных пространственных зонах, можно предположить взаимосвязь между энергией активации диффузии и электронным взаимодействием атомов в кристаллической решетке тела. Исходя из этого, энергию активации (E_a) рассмотрим как энергию межатомного (парного) взаимодействия атомов *А* окружающей среды и диффундирующего в ней атома компонента *В*. Если энергия поступательного движения атома *В* больше энергии межатомного взаимодействия с атомами *А*, то он диффундирует за пределы окружающих его атомов *А*. Если же атом *В* будет иметь энергию движения меньше, чем энергия его взаимодействия с атомами *А*, то он не сможет мигрировать за пределы этих атомов. В этом случае не будет происходить обменного процесса между атомами *А* и *В*, то есть диффузия невозможна. Наконец, если энергии атомов равны, то создаются условия для образования пары: междоузельный атом - вакансия. Таким образом, задача оценки энергии активации сводится к определению реальной энергии парного или иного вида взаимодействия диффундирующего атома и атомов окружающей его среды.

ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДИКИ

Теоретический расчет энергии активации в такой постановке достаточно затруднителен. Поэтому различные авторы связывают ее с некоторыми другими величинами, которые можно рассчитать или экспериментально установить. Согласно данным работы [9], при самодиффузии энергия активации должна быть близка по величине к теплоте испарения кристалла. Однако на опыте наблюдаются более низкие ее значения. В основном энергию активации связывают с температурой плавления химических элементов [8]. Это пригодно лишь для грубой оценки, поскольку отсутствует критерий выбора эмпирической константы в приводимых уравнениях. Для более сложных систем легирования, чем кристаллы, расчетных методов вообще не существует.

В работе [4] показано, что условие образования стабильных фаз для многих систем, в том числе и сложных [9], сводится к условию равенства пространственно-энергетических параметров атомов. Для парного взаимодействия двух разнородных атомов это условие запишется:

$$P'_э / K_1 = P_э'' / K_2, \qquad (1)$$

где $P_э'$ и $P_э''$ – пространственно-энергетические параметры взаимодействующих атомов; K_1 и K_2 – их координационные числа.

При таком подходе равенство энергии этих атомов есть энергетическое условие образования системы: атом *A* – атом *B* – вакансия атома *B*, поскольку атом *B* имеет двойное энергетическое взаимодействие с атомом *B* за счет энергии валентных электронов. Это как раз и дает условие образования вакансии.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Рассмотрим бинарную систему ($M' - M''$). С помощью Р-параметра по методике работы [4] определяем усредненную эффективную энергию атома по его валентным электронам ($P_o/2r_i$). Разделив это значение на число эффективных валентных электронов n, получим некоторую эффективную энергию атома, приходящуюся на один валентный электрон:

$$Q_o = \frac{P_o}{2r_i n}. \qquad (2)$$

Эта величина является прямой характеристикой энергии активации процессов диффузии и самодиффузии в системах типа $M' - M''$.

Используя ранее установленные в [4,9] зависимости с использованием Р-параметров, с учетом (2) получим результирующую величину эффективной энергии парного взаимодействия атомов *A* и *B* тождественную энергии активации процесса диффузии:

$$\frac{1}{E_a} = 2\left[\left(\frac{r_i n}{P_0}\right)_A + \left(\frac{r_i n}{P_0}\right)_B\right], \qquad (3)$$

где E_a – энергия активации процесса диффузии атома *B* в среде атомов *A*.

При диффузии атома *B* в однородной по составу и подобной ему среде с атомами *B* значение E_a приобретает смысл энергии активации самодиффузии атома *B*. Исходя из (3) она определится как:

$$E_{ac} = \frac{P_o}{4r_i n}, \qquad (4)$$

где E_{ac} – энергия активации самодиффузии.

По уравнениям (2) – (4) рассчитаны значения энергии активации самодиффузии ряда химических элементов периодической системы Менделеева Д.И. (табл.1) и их парного взаимодействия (табл.2). Во всех случаях за величину n принимали или число всех валентных электронов, или число наиболее удаленных от ядра валентных электронов конкретного атома. Какой из этих двух вариантов, и при каких условиях реализуется в экспериментах предсказать для всех случаев пока затруднительно. Тем не менее, сопоставление полученных результатов с экспериментальными данными работ [1-3, 8,

Таблица 1. Энергии активации объемной самодиффузии атомов

Атом	Q_o (эВÅ) по (2)	r_i (Å)	Кол-во валентных электронов, n	E_{ac} (эВ) расчет по (4)	E_{ac} (эВ) эксперимент
Li	3,487	1,586	1	0,55	0,57
Be	13,347	1,04	2	1,60	1,7-1,63
C	51,739	0,596	4	7,23	7,07
Mg	15,436	1,279	2	1,51	1,40
Al	31,624	1,312	3	1,47	1,48
Si	54,394	1,068	4	4,24	4,76
Zn	7,623	1,065	2	0,896	0,885-0,95
Zn	12,798	1,065	2	1,50	1,34
Cd	8,349	1,184	2	0,881	0,83
Ge	61,175	1,090	4	3,508	3,15
αZr	58,955	1,593	4	2,31	2,25
βZr	46,883	1,093	4	1,84	1,65
βTi	39,114	1,477	4	1,66	1,52
V	71,579	1,401	5	4,26	4,08
Te	50,542	1,111	6	1,896	17,5-2,03
Hf	21,616	1,476	2	1,83	1,68
Sn	20,761	1,240	4	1,05	1,01-1,06
Sb	41,87	1,193	5	1,76	1,55-2,08
Fe	29,026	1,227	3	2,957	2,704-3,202
Ni	46,954	1,139	4	2,599	2,90*
Cu	20,353	1,191	3	2,204	2,1-2,33
Ag	18,044	1,285	2	1,754	1,91*
Cr	70,674	1,453	5	2,424	2,27*
Mo	123,44	1,520	4	5,076	5,18*
Ta	88,95	1,413	3	5,245	4,748*
W	126,77	1,360	6	3,883	3,088-4,616*
Nb	85,555	1,589	3	4,4868	4,532*
Zr	58,773	1,593	3	3,0829	3,487*
* - по данным работы [5]					

Таблица 2. Энергия активации объемной диффузии элементов

в кремнии (Si): $T_{пл}$=1688 К; орбиталь $3P^1$ с P_o=6,716 эВÅ; n=1; орбиталь $3P^2+3S^2$ P_o=54,394 эВÅ; n=4									
Параметры									
диффундирующего элемента					диффузионной среды			E_a, эВ	E_a, эВ
Атом	T^o К	P_o, эВÅ	n_B	$P_т$, эВÅ	P_o, эВÅ	n_A	$P_т$, эВÅ	расчет	эксп-нт
Li	998	3.487	1	-	6.716	1	5.55	0.77	0.62-0.79
Al	1523	31.624	1	31.624	54.394	4	52.868	4.09	3-3.77
C	1688	51.739	4	35.627	54.394	4	-	3.44	2.9
Sb	1688	103.85	5	121.94	54.394	4	-	3.92	3.92
в германии: орбиталь $4P^1$, P_0 = 7,128; n=1; r_i = 1,090 Å; орбиталь $4P^2 - P_0$ = 19,361 эВÅ; r_i = 1,090 Å; n=2; орбитали: $4S^2 + 4S^2 - P_0$ =61,17 эВÅ; n= 4; r_{max} 1,090 Å .									
Li	-	3,487	1	-	7,128	1	-	0,469	0,46
Zn	-	19,599 12,798	2 2	-	61,176 61,176	4 4	-	2,78- 2,10	2,80-2,16
Al	-	31,624	3	-	61,176	4	-	2,55	2,70
Jn	-	40,749	3	-	61,176	4	-	2,96	3,2
в никеле (Ni): $T_{пл}$= 1713 К; орбиталь $4S^1+4S^1$ с P_o= 18,838 эВÅ; n=2									
Cu	683	13,272	2	11,06	18,838	2	13,605	2,233	1,539*
в вольфраме (W): $T_{пл}$= 3473 К; орбиталь $5d^1+5d^1$с P_o=61,959 эВÅ; n=2									
Mo	1806	30,848	4	-	61,959	2	-	3,135	3,474*
Zr	2000	18,547	2	-	61,959	2	-	3,55	3,367*
в алюминии (Al): $T_{пл}$= 933 К; орбитали $3P^1$;$3S^1$;$3S^1$ с P_o= 31,624 эВÅ; n=2									
Ag	-	7,717	1	-	17,451	2	-	1,550	1,413**
Cu	-	13,272	2	-	31,624	3	-	1,610	1,413**
Si	-	6,716	1	-	31,624	3	-	1,740	1,322**
в меди (Cu): $T_{пл}$= 1356 К; орбиталь $3d^1$с P_o= 13,272 эВÅ; n=2									
Ag	-	23,558	2	-	13,272	2	-	1,691	1,612**
Mn	-	18,025	2	-	7,081	1	-	1,597	1,005**
Sn	-	20,761	2	-	13,272	2	-	1,672	1,352**
в γFe: $T_{пл}$ (Fe)= 1805 К; орбитали $4S^1$;$4S^1$ с P_o= 18,462 эВÅ; n=2									
C	-	51,739	4	-	29,026	3	-	2,899	1,586**
Cu	-	13,272	1	-	29,026	3	-	2,309	2,644**
Mn	-	74,043	5	-	29,026	3	-	2,799	2,860**
* - по данным работы [5]; ** - по данным работы [15]									

10-13] (табл.1 и 2) показало их удовлетворительное совпадение и достоверно можно утверждать, что при парном взаимодействии атомов чаще всего n равно максимальному числу валентных электронов.

Диффундирующий элемент B и окружающая его среда атомов A могут находиться в одном фазовом состоянии (например в твердом), либо в разных. Учет фазового состояния элементов в процессе диффузии осуществляется через эмпирическое уравнения:

$$P_T = \frac{P_o}{a}\left(1 \pm k^{-T/T_{пл}}\right), \qquad (5)$$

где T – температура, при которой протекает процесс диффузии, К; $T_{пл}$ – температура плавления, К; k – коэффициент равный 10 для твердых тел.

Если атомы среды находятся в жидкой фазе, а диффундирующий элемент имеет температуру плавления выше, то, a = 0,9 и после единицы ставится знак «-». $T_{пл}$ - температура плавления диффундирующего элемента, а T – температура плавления окружающей его среды. Если в твердое тело диффундирует элемент, находящийся в жидкой фазе, то а=1,1; знак «+» после единицы.

С учетом (5) уравнение (3) запишется:

$$\frac{1}{E_a} = 2\left[\left(\frac{r_i n}{P_T}\right)_A + \left(\frac{r_i n}{P_T}\right)_B\right]. \qquad (6)$$

Результаты расчетов по уравнению (6) на примере объемной диффузии в кремнии приведены в табл. 2, которые достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Рассмотрим оксидные и интерметаллидные системы. На основании правил, выведенных в работе [4], определим энергию межатомного взаимодействия в системе атомов A и B по уравнению:

$$\frac{1}{Q_s} = \frac{1}{Q_A} + \frac{1}{Q_B}, \qquad (7)$$

где $Q_A = \left(\frac{P_i}{r_i}\right)_A$; $Q_B = \left(\frac{P_i}{r_i}\right)_B$; Q_A Q_B – эффективные энергии атомов элементов A и B, входящих в систему; Q_s – энергия системы.

Далее находим общую эффективную энергию активации диффузии атома B в системе “диффундирующий атом B – диффузионная среда атомов A” по уравнению:

Таблица 3. Энергия активации объемной самодиффузии и диффузии в оксидах

Диффузионная среда		Диффундирующий элемент					Энергия активации диффузии	
Система	Q_s (эВ)	Атом	P_o (эВ)	Q_B (эВ)	$Q_В$ (эВ)	n	$E_{aэ}$ (эВ) расчет	$E_{aэ}$ (эВ) эксперим.
CaO	7,6415	Ca	15,803	4,676	9,3509	2	2,90	2,71
CaO	7,6415	O^{-2}	17,304	6,362	9,3509	2	3,47	3,50
BeO	9,819	Be	13,347	6,417	12,834	2	3,88	4,0
MgO	9,365	Mg	15,436	6,035	12,068	2	3,67	3,43
SrO	7,7135	Sr	17,367	4,730	9,459	2	2,93	2,76
SnO	11,954	Sn	20,761	8,372	16,743	2	4,92	5,48
PbO	14,292	Pb	20,936	3,573	21,719	4	2,69	2,86
CoO	9,425	Co(II)	14,372	1,521	12,169	8	3,8	4,1
CoO	9,425	O^{-2}	17,304	6,362	12,169	2	3,8	4,1
NiO	11,850	Ni(II)	18,838	2,067	16,539	8	1,76	1,92
NiO	11,850	O^{-2}	17,304	3,181	16,539	4	2,51	2,50
FeO	9,063	Fe(II)	18,462	1,447	11,573	8	1,25	1,29
Cr_2O_3	13,903	Cr(III)	30,27	6,944	20,833	3	4,63	4,34
Cr_2O_3	13,903	O^{-2}	17,304	6,362	20,833	2	4,36	4,38
Fe_2O_3	15,351	Fe(III)	29,026	8,087	24,262	3	5,3	4,86
Fe_2O_3	15,351	O^{-2}	17,304	6,362	24,262	2	4,50	4,81
Ni_2Al_3	7,110	Al(II)	17,469	13,099	6,549	2	2,508	2,028*
NiAl	2,577	Ni(I)	6,708	5,889	5,889	1	1,793	1,769*
Ni_3Al	4,722	Ni(I)	6,708	5,889	1,963	3	1,390	0,5179*
Fe_3Al	4,659	Fe(I)	7,098	5,784	1,928	3	1,363	1,725**
FeAl	12,809	Fe(I)	7,098	5,784	5,784	1	2,556	2,080**
$FeAl_2$	3,461	Fe(II)	18,462	15,046	5,015	3	2,047	1,864**
$FeAl_3$	4,362	Fe(III)	29,026	23,656	7,885	3	2,758	1,634**
Fe_3Al	4,659	Al(III)	31,624	23,939	7,979	3	2,922	2,189**
FeAl	12,809	Al(I)	6,055	4,583	2,292	1	1,943	1,088**
$FeAl_2$	3,461	Al(I)	6,055	4,583	2,292	1	1,836	2,388**
$FeAl_3$	4,362	Al(I)	6,055	4,583	2,292	1	1,502	1,214**

Пример расчета энергии активации объемной диффузии Fe в оксиде Fe_3O_4
Fe(II) $Q_i' = 11.573$; $Q_i'' = 1.447$; Fe(III) $Q_i' = 24.262$; $Q_i'' = 8.073$; O(II) $Q_i = 41.797$
Оксид Fe_3O_4 есть сложная система двух компонентов FeO и Fe_2O_3. Поэтому рассчитаем Q_s как двухатомную связь каждого компонента: Fe(II)-O $Q_s' = 9.063$; Fe(III)-O $Q_s'' = 24.262$ и всей системы: $Q_s = 5{,}699$
Рассчитаем Q_s при диффузии Fe(III) в системе Fe_3O_4 $Q_s = 3{,}341$
Рассчитаем Q_s при диффузии Fe(II) в системе Fe_3O_4 $Q_s = 1{,}154$
При одинаковом энергетическом вкладе этих атомов железа энергия его активации определится как средняя величина: 3,341+1,154=2,25 эВ; экспериментальная величина составляет по данным [14] 2.12-2.38 эВ
* - по данным работы [16]; ** - по данным работы [17]

$$\frac{1}{E_{аэ}} = \frac{1}{Q_B'} + \frac{1}{Qs}, \tag{8}$$

где $E_{аэ}$ – эффективная энергия активации диффузии диффундирующего в системе атома; Q_B' – минимальное значение эффективной энергии диффундирующего атома B, определяемое по уравнению:

$$Q_B' = \left(\frac{P_o}{2r_i n}\right)_B \cdot N, \tag{9}$$

где N – число элементов в системе. Для бинарных оксидов и интерметаллидов N=2. На примере диффузии атомов железа в сложном оксиде Fe_3O_4 в табл. 3 приведен расчет эффективной энергии активации данного диффузионного процесса. При этом у ионов кислорода использовалось значение ионного радиуса, а не орбитального. Величина n для атомов окружающей среды принимается равной 1. Сопоставление экспериментальных [14] и расчетных значений энергии активации удовлетворительно согласуются между собой (в пределах погрешности эксперимента), а учет температурных факторов может еще более улучшить это согласование.

Таким образом, расчет энергии активации атома в сложной системе в принципе аналогичен расчету простой системы $M' - M''$.

ВЫВОДЫ

1. Основываясь на данной методике, можно проводить расчеты и коэффициентов диффузии атомов отдельного элемента в сложных системах легирования. Особенно это актуально при диффузионной сварке разнородных металлов и сплавов, так как от величины их взаимного диффузионного проникновения друг в друга зависят свойства получаемых сварных соединений.
2. Поскольку результирующая величина эффективной энергии любой сложной структуры может быть сравнительно просто рассчитана по принципам применения Р-параметров компонентов ее составляющих, то данный разработанный метод может найти применение для прогнозирования и расчета энергии активации процессов диффузии атомов не только в простых, но и в сложных системах твердых тел и материалов в различных технологических процессах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бокштейн С.З. Диффузия и структура металлов. М.: Металлургия, 1973.-208с.
2. Грабский М.В. Структура границ зерен в металлах. Перевод с польского под ред. М.Л. Бернштейна. М.: Металлургия, 1972. -160с.
3. Герцрикен С.Д., Дехтяр И.Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. М.: Физматгиз, 1960.-256с.
4. Кораблев Г.А. Применение пространственно-энергитических представлений в прогностической оценке фазообразования твердых растворов тугоплавких и родственных систем. Ижевск: Изд-во ИжГСХА.-1999.-290с.
5. Казаков Н.Ф. Диффузионная сварка в вакууме. М.: Машиностроение, 1968.-331с.
6. Лепинских Б.М., Кайбичев А.В., Савельев Ю.А. Диффузия элементов в жидких металлах группы железа. М.: Нука,1974.-192с.
7. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.-592с.
8. Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. М.: Наука, 1972. – 384с.
9. Кораблев Г.А., Соловьев С.Д., Дементьев В.Б. Растворимость компонентов в металлической системе *Co-W-Ni-Cr-Fe* // Химическая физика и мезоскопия, 2004.-Том 6.-№1.-С.28-40.
10. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, I978.-248с.
11. Джафаров Т.Д. Дефекты и диффузия в эмпитаксиальнык структурах. Л.: Наука, 1978.-207с.
12. Атомная диффузия в полупроводниках / Сборник под ред. Д. Шоу. М.: Мир, 1975.-684с.
13. Старк Д.П. Диффузия в твердых телах. М.: Энергия, 1980.-240с.

14. Самсонов Г.В., Борисов Л.А. Физико-химические свойства окисло. М.: Металлургия, 1978.-472с.
15. Долгов Ю.С., Сидохин Ю.Ф. Вопросы формирования паяного шва. М.: Машиностроение, 1973.- 136с.
16. Коломыцев П.Т. Жаростойкие диффузионные покрытия. М.: Металлургия, 1979.-272с.
17. Лариков Л.Н.,Рябов В.Р., Фальченко В.М. Диффузионные процессы в твердой фазе при сварке. М.: Машиностроение, 1975.-192с.

SUMMARY. The method of activation energy calculation of selfdiffusion and bulk diffusion of atoms in the solids, which is based on effective energy of interatomic interaction, is given. The temperature factor of atoms diffusion process and its influence on the interatomic interaction energy is considered. It's shown the results of multiple calculation which are carried out have satisfactory agreement with the experimental data on the diffusion of elements in solids.

УДК 541.1+536.4

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЖЕЛЕЗА И ДАВЛЕНИЯ В КАМЕРЕ НА ПАРАМЕТРЫ ПАРОГАЗОВОЙ СМЕСИ ПЛАЗМОГАЗОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ

А.П. БЕСОГОНОВ, Ю.Ф. КИСАРОВ, Л.В. ШИШКИНА

Институт прикладной механики Уральского отделения Российской Академии наук, Ижевск, Россия

АННОТАЦИЯ. Предложена одномерная математическая модель расчета процесса неравновесной конденсации металла в сверхзвуковом сопле Лаваля. Установлено, что давление в камере плазмогазодинамической установки на количество конденсата влияет очень слабо, а увеличение содержания паров металла в исходной парогазовой смеси приводит к уменьшению концентрации конденсата в фиксированных сечениях сопла.

Как выяснилось в процессе исследований, наночастицы металлов обладают чрезвычайно интересными с практической точки зрения и отличными от субмикронных частиц свойствами. Получение веществ в нанодисперсном виде становится важной технологической задачей. Данная работа посвящена численному моделированию процесса образования металлических наночастиц в сопле плазмогазодинамической установки, созданной для получения кластеров и нанесения нанопокрытий на различные поверхности [1].

УРАВНЕНИЯ ГАЗОВОЙ ДИНАМИКИ

Расчет начинается с подготовки граничных условий к системе уравнений газовой динамики. Находим безразмерную температуру в критическом сечении.

$$\tau_{kr} = \frac{T_{kr}}{T_0} . \qquad (1)$$

Здесь индекс *kr* относится к параметрам в критическом сечении сопла, а *0* - к параметрам торможения потока.

По следующим формулам находим остальные параметры смеси

$$p_{kr} = p_0 \tau_{kr}^{\frac{k}{k-1}} ,$$
$$\rho_{kr} = \frac{R_0 T_{kr}}{\mu_{sum} \, p_{kr}} , \qquad (2)$$
$$v_{kr} = \sqrt{k R_0 T_{kr} / \mu_{sum}} ,$$

и расход по формуле

$$Q = \rho_{kr} \, v_{kr} \, F_{kr} , \qquad (3)$$

где F - площадь сечения сопла, ρ - плотность смеси, v - скорость, k - показатель адиабаты, μ_{sum} - суммарный молекулярный вес, R_0 - универсальная газовая постоянная.

На протяжении всех дальнейших расчетов расход остается постоянным. По зависимости

$$ZQ = \frac{F\left(p v^2 + p_{sum}\right)}{Q}, \qquad (4)$$

находим начальное условие для уравнения импульсов. Здесь p_{sum} - давление смеси. Затем решается система уравнений газовой динамики [2]

$$\frac{d \; F\left(p v^2 + p_{sum}\right) / Q}{d x} = -\frac{p_{sum}}{Q} \frac{d F}{d x} ,$$
$$Q = \rho v F ,$$
$$H_0 = \frac{v^2}{2} + \sum_{j=1}^{ke+1} \sum_{i=1}^{8} h_{ij}(T) \frac{c_j}{\mu_j} , \qquad (5)$$
$$p_{sum} = \rho R_0 T / \mu_{sum} , \quad \mu_{sum} = \sum_{i=1}^{ke} \frac{\alpha_i}{\mu_i} ,$$
$$p_i = \alpha_i \rho R_0 T / \mu_i , \quad i = 1 \div ke ,$$
$$F = F(x) ,$$

где p_i - давление i -го компонента смеси, H_0- полная энтальпия, μ_i- суммарный молекулярный вес i-го компонента, α_i- массовая концентрация i-го компонента смеси,

h_{ij} - коэффициенты в полиномах для расчета полной энтальпии, *ke*- число газообразных компонентов смеси.

Конденсация моделировалась с помощью соотношений для мономолекулярной теории, которые могут быть записаны следующим образом:

$$A_g + A_1 \xrightarrow{K_g^+} A_{g+1}, \qquad (6)$$

$$A_g + A_1 \xleftarrow{K_g^-} A_{g+1}$$

где A_g - частица, содержащая g мономеров; K_g^+, K_g^- - константы равновесия прямых и обратных реакций.

Тогда, как и в химической кинетике, уравнения для роста-уменьшения кластеров запишутся в виде [3]:

$$\frac{\partial f_g}{\partial t} = I_g - I_{g+1}\,, \qquad (7)$$

$$I_g = K_g^+\, n_1\, f_{g-1} - K_g^-\, f_g = K_g^+\, n_1\, n_{g-1}\left(\frac{f_{g-1}}{n_{g-1}} - \frac{f_g}{n_g}\right), \qquad (8)$$

где I_g -скорость образования g-ой фракции в единицу времени, f_g - функция распределения частиц g-фракции, n_g - равновесная функция распределения кластеров по размерам.

Система уравнений (7) неудобна при численном анализе, поэтому сделаем замену переменных:

$$g_{j+1} = g_j + \Delta_k\,,\quad \Delta_k = \Delta_{k-1}\cdot \mathrm{mod}\,,\quad \Delta_1 = 1\,,\quad k = \left[{}^{j}\!/_{10}\right], \qquad (9)$$

Чтобы свести бесконечно большое число уравнений в системе (7) к ограниченному все пространство размеров делилось на группы со своим шагом Δ_k, который увеличивался по мере возрастания номера группы в несколько раз. Коэффициент увеличения шага *mod* выбирался в зависимости от затрат времени на расчет и соответствия экспериментальным данным. При такой замене происходит сжатие по переменной g: сначала при j=1,.., 10 учитывается каждая фракция, затем они объединяются по две, далее по четыре и т.д. до j=100. Количество объединяемых фракций можно изменить. Далее предполагаем, что между расчетными точками j и $j+1$ функция распределения постоянна и равна значению в точке $j+1$.

Краевые условия к системе (7) ставятся следующим образом:

$$Z_N = 1 - \alpha_p - \alpha_{con}, \tag{10}$$

где α_p - суммарная доля неконденсирующихся составляющих смеси, α_{con} - массовая доля конденсата.

Массовая доля конденсата рассчитывалась нами по формуле:

$$\alpha_{con} = \mu_v \sum_{i=2}^{N} Z_i \sum_{k=g_i}^{g_{i+1}-1} k \quad . \tag{11}$$

Уравнения газовой динамики (5) для сверхзвуковой части сопла решались маршевым методом, уравнения (7) – методом прогонки.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА РАБОЧЕГО ТЕЛА

Были проведены расчеты для различных соотношений аргона и железа в рабочем теле [4]. Массовая доля железа α_{Fe} менялась от 0,2 до 0,8. Температура и давление в камере были T_0 = 7000 К , p_0 = 0,2 МПа. Представленные кривые показывают изменение параметров в трех сечениях: 1 - x=12 мм, 2 - x=16 мм, 3 - x=20 мм. Все сечения попадают в зону конденсации. Наиболее интересные результаты расчетов представлены на рис. 1 - рис.3.

Температура в любом из сечений растет с увеличением содержания железа в рабочем теле (рис. 1а). Это, по-видимому, объясняется особенностями расширения и теплофизическими характеристиками компонентов смеси, т.к. то же можно наблюдать и для течения с равновесной конденсацией (рис. 3а), и для "замороженного" течения (рис. 3в). Распределение температуры по сечениям ($T_3 > T_1$) объясняется особенностями распределения этого параметра по длине сопла. Наиболее высокая температура наблюдается при равновесной конденсации, т.к. здесь выделяется больше тепла из-за образования максимально возможного количества k-фазы. Затем по количеству выделяющегося тепла идет неравновесный процесс. Характеры графиков равновесного и неравновесного процессов совпадают, а в "замороженном" течении имеют другую кривизну, и температура там ниже. Изменение температуры в сечении для неравновесного и равновесного течений около 54 и 250 К соответственно; оно немного растет по мере удаления сечения от критического, а для "замороженного" 650 К.

Массовая доля конденсата при увеличении содержания железа в смеси падает (рис. 1б). На первый взгляд это неправильно, однако содержание конденсата в каком либо сечении сопла в большей степени зависит от удаленности его от точки росы, а не

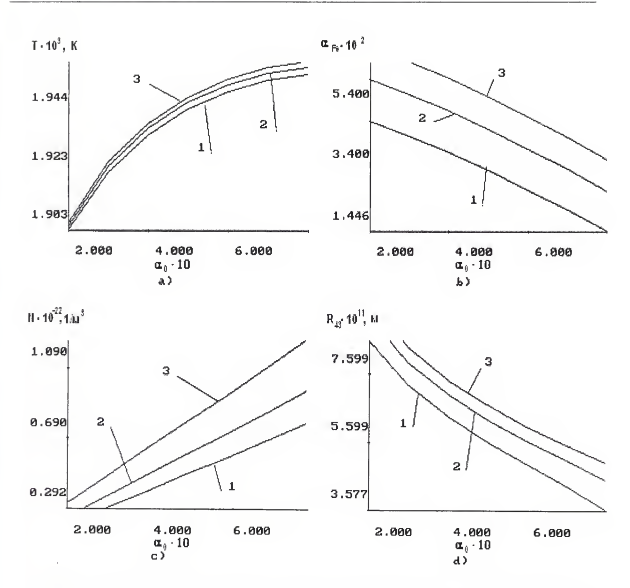


Рис. 1. Зависимость температуры смеси (a), массовой доли конденсированной фазы (b), числа частиц в единице объема (c) и среднемассового размера частиц (d) от начального состава смеси в потоке с неравновесной конденсацией для сечений: 1 - x=12 мм , 2 - x = 16мм, 3 - x = 20 мм

от расстояния до критического сечения. Точка росы при увеличении массового содержания железа смещается к срезу сопла (рис. 2а), а значит, количество конденсата в выбранных сечениях должно уменьшаться. Эту особенность подтверждают и расчеты, проведенные для равновесного течения (рис. 3б). Массовая доля k-фазы для равновесного процесса выше, чем для неравновесного. Поведение этих кривых для обоих процессов примерно одинаково. Изменение содержания конденсата в сечении для неравновесного течения около 0,02, и оно уменьшается с удалением сечения от критического, а для равновесного - 0,0367 и примерно постоянно во всех сечениях.

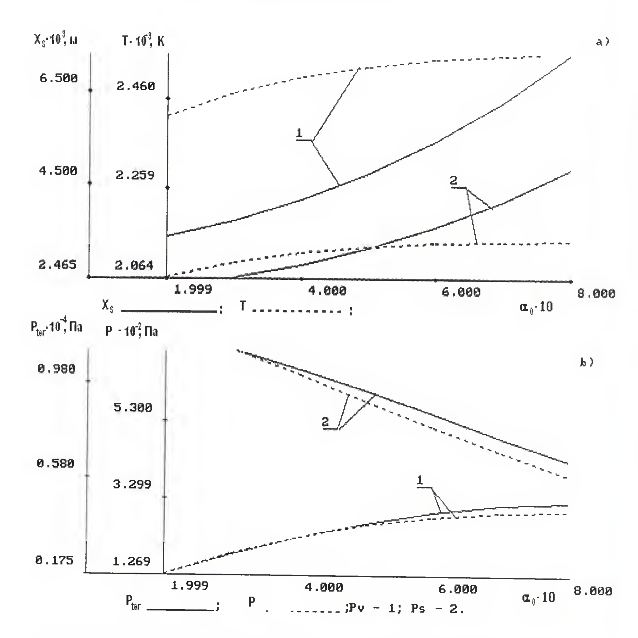


Рис. 2. Зависимость положения точки росы и температуры смеси в этой точке (a), давления в точке росы и парциального давления паров железа (b) от начального состава смеси

Обратимся теперь к графикам, характеризующим конденсированную фазу.

Число частиц в единице объема (рис. 1в) растет с увеличением содержания железа в смеси. Это может происходить потому, что, во-первых, увеличивается число атомов железа в рабочем теле и, во-вторых, они не успевают конденсироваться. Изменение этого параметра составляет около $7{,}0 \cdot 10^{21}$ $1/м^3$ и уменьшается по мере удаления от критического сечения.

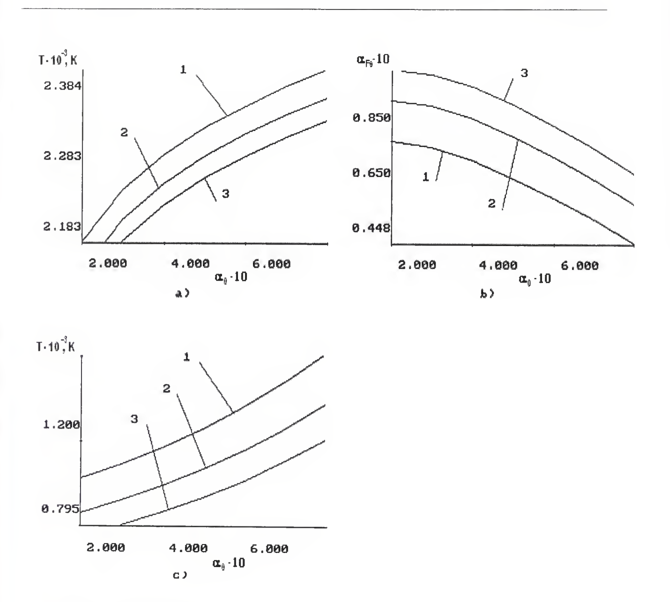


Рис. 3. Зависимость температуры смеси (a) и массовой доли конденсированной фазы (b) для равновесного течения, температуры для «замороженного» течения (c) от начального состава смеси в потоке для сечений: 1 - x=12 мм , 2 - x = 16 мм , 3 - x = 20 мм

Среднемассовый размер частиц нелинейно уменьшается с увеличением варьируемого параметра (рис. 1г). При этом его изменение составило 0,475 нм, и оно уменьшается с удалением сечения от критического.

Точка росы, как было отмечено выше, сдвигается к срезу сопла с увеличением варьируемого параметра (рис. 2а). При этом ее координата в случае равновесного течения находится несколько дальше от среза сопла из-за неточностей в определении дав-

ления насыщенных паров над плоской поверхностью жидкого железа. Смещение координаты точки росы происходит на 4,9 мм.

То же можно сказать и о температуре в точке росы, ее изменение - около 81,6 К.

Давление смеси в точке росы уменьшается с увеличением массовой доли железа, потому что, во-первых, происходит расширение газа и, во-вторых, меняется характер расширения из-за изменения состава смеси (см. рис.1а, рис.3а, рис.3в)

Давление паров железа в точке росы, наоборот, растет при увеличении варьируемого параметра. Это может происходить по двум причинам:

- увеличивается количество атомов железа,
- запаздывание конденсации в неравновесном процессе по сравнению с равновесным.

Разрыв между давлением смеси и давлением паров для равновесного процесса, благодаря более активному образованию k-фазы, значительно выше, чем для неравновесного. Изменения давления смеси и давления паров в точке росы 383 и 162 Па соответственно.

Характер изменения всех графиков для точки росы неравновесного и равновесного процессов совпадает.

Максимальное перенасыщение и минимальное расстояние от точки Вильсона до точки росы для этой группы расчетов наблюдалось при меньших α_{Fe} . Количество конденсата, число частиц в единице объема, среднемассовый размер частиц в точке Вильсона практически не менялись.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДАВЛЕНИЯ В КАМЕРЕ

Для выяснения вопроса о влиянии давления торможения на параметры смеси были произведены расчеты с различными значениями $p_0 = (1{,}0\text{-}5{,}0)\cdot 10^5$Па и одинаковыми температурой в камере $T_0 = 7000$ K, составом смеси $\alpha_{Fe} = 0{,}375$. Исследуемые сечения были те же, что и в предыдущем случае, и они также находились в зоне конденсации. Некоторые результаты представлены на рис. 4 - рис.6.

Зависимость давления в сечениях от давления в камере здесь не помещена. По характеру она практически не отличается от равновесной. Но для той и другой существует очень слабо выраженная особенность в зоне конденсации, происходящая из-за изменения состава смеси.

Температура при увеличении давления в камере нелинейно растет (рис.4а, рис.6а) за счет выделения тепла при конденсации, и за счет изменения состава смеси. Для замороженного течения она не зависит от давления в камере, остается постоянной. Температура в разных сечениях сопла равновесного процесса больше отличается от

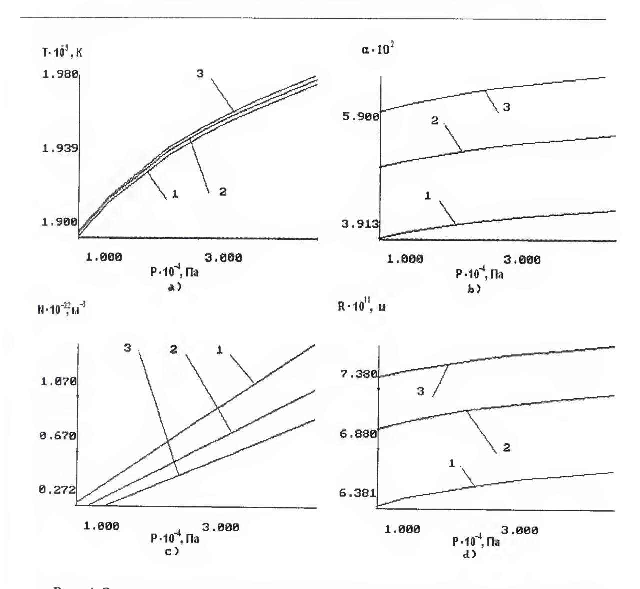


Рис. 4. Зависимость температуры смеси (a), массовой доли конденсированной фазы (b), числа частиц в единице объема (c) и среднемассового размера частиц (d) от давления в камере установки в потоке с неравновесной конденсацией для сечений: 1 - x=12 мм, 2 - x = 16 мм , 3 - x = 20 мм

этих же параметров неравновесного. Изменения температуры для равновесного и неравновесного процессов 190 и 83 K соответственно. Характер зависимостей температуры от давления в камере одинаков для равновесного и неравновесного процессов.

Количество конденсата растет при увеличении давления в камере (рис.4б, рис.6б), вероятно из-за увеличения числа столкновений. Но это происходит нелинейно, возможно потому, что при конденсации повышается температура, в результате чего уменьшается число эффективных столкновений. Количество образующегося в равновесном процессе конденсата более значительно, чем в неравновесном. Изменение мас-

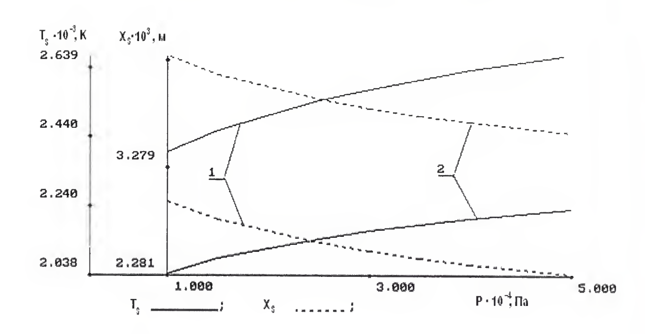


Рис. 5. Зависимость положения точки росы и температуры смеси в этой точке от давления в камере установки

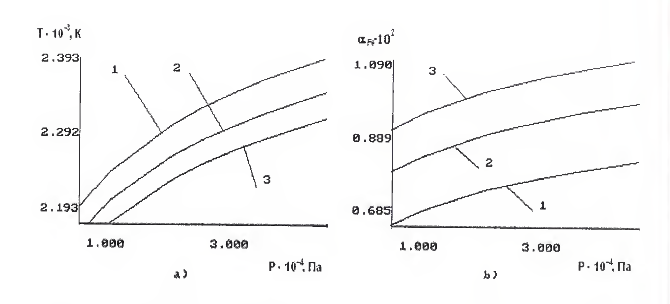


Рис. 6. Зависимость температуры смеси (a) и массовой доли конденсированной фазы (b) для равновесного течения от давления в камере установки в потоке для сечений: 1 - x=12 мм, 2 - x = 16 мм, 3 - x = 20 мм

совой доли конденсата в смеси для равновесного и неравновесного процессов составляет $1,8 \cdot 10^{-2}$ и $6,1 \cdot 10^{-3}$ соответственно. Вниз по течению вдоль сопла оно очень слабо растет.

Число частиц в единице объема возрастает прямо пропорционально давлению в камере (рис. 4в). При увеличении давления начинают конкурировать между собой два процесса:

- рост количества конденсата и как следствие увеличение температуры и падение давления и N,
- увеличение давления в камере, рост давления по длине сопла и N.

И как видим, второй процесс преобладает. Самое большое изменение этого параметра наблюдается в сечении, ближайшем к точке росы ($\Delta N = 11,72 \cdot 10^{21}$ 1/м^3), затем в более удаленных сечениях оно постепенно сглаживается.

Среднемассовый размер частиц R_{43} (рис. 4г) при увеличении варьируемого параметра возрастает. Характер графиков подобен характеру кривых массовой доли конденсата и, видимо, объясняется теми же причинами. Изменение R_{43} составляет около $2,9 \cdot 10^{-12}$ м и очень слабо растет с приближением сечения к срезу сопла.

Точка росы при увеличении давления в камере сдвигается к критическому сечению сопла (рис. 5). Изменение координаты точки росы на исследуемом участке варьируемого параметра составило $7,2 \cdot 10^{-3}$ м. Некоторая нелинейность в возрастании температуры в точке росы обусловлена изменением состава смеси при конденсации. Изменение температуры в точке росы 187,5 К . Для равновесного процесса кривые ведут себя аналогично.

Максимум на кривой перенасыщения, расстояние от точки росы до точки Вильсона, а также массовая доля конденсата, число частиц в единице объема, среднемассовый размер частиц возрастали с увеличением давления в камере.

ВЫВОДЫ

В работе исследовалось влияние на процесс конденсации начального состава смеси и давления в камере. Выявлено, что при увеличении α_{Fe} количество конденсата в потоке уменьшается. Изменение p_0 не приводит к существенному изменению параметров потока в сопле.

В заключении следует отметить, что полученные результаты достаточно хорошо согласуются как с экспериментальными данными, так и с данными, полученными другими авторами [5, 6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липанов А.М., Бесогонов А.П. Плазмогазодинамическая установка для получения и сбора кластеров. В сб.: Кластерные материалы. Доклады I Всесоюзной конференции. - Ижевск. 1991. С. 92-94.
2. Дейч М.Е., Филипов Г.А. Газодинамика двухфазных сред. - М.: Энергия, 1968.
3. Зельдович Я.Б. К теории образования новой фазы. Кавитация.// Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1942. Вып. 11-12. № 12. С. 525-538.
4. Бесогонов А.П., Кисаров Ю.Ф., Шишкина Л.В. Моделирование процессов конденсации в плоском сопле энергетической установки. - В сб.: Внутрикамерные процессы, горение и газовая динамика дисперсных систем. С.- Петербург. 1995. С. 163-165
5. Горбунов В.Н., Пирумов У.Г., Рыжов Ю.А. Неравновесная конденсация в высокоскоростных потоках газа. - М.: Машиностроение, 1984.
6. Иткин А.Л., Колесниченко Е.Г. Расчет течений конденсирующегося пара на основе мономолекулярной модели конденсации.// Механика жидкости и газа. 1990. № 5. С. 138-148.

SUMMARY. It is suggested one-dimensional mathematical model of calculation the process of not in equilibrium condensation of metal in an ultrasonic nozzle by Laval. It is established, that the pressure in the camera of the plasmagasdynamic plant influences on the amount of condensation very weakly, but increasing the substance of steams of metal in the input steamgas mixture brings to the decreasing of concentration of condensation in the fixed cuts of the nozzle.

УДК 539.3

РАСЧЕТ ПОТЕНЦИАЛА ПАРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОЧАСТИЦ

А.В. ВАХРУШЕВ, А.М.ЛИПАНОВ

Институт прикладной механики УрО РАН, Ижевск, Россия

АННОТАЦИЯ. Предложен метод расчета потенциала парного взаимодействия наночастиц на основе аппроксимации результатов численных расчетов метода молекулярной динамики. На основе потенциала парного взаимодействия наночастиц рассчитана зависимость предела прочности монодисперсного порошкового нанокомпозита от размеров составляющих его наночастиц.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие нанотехнологий обусловливает актуальность моделирования процессов статического и динамического взаимодействия наночастиц. При этом используют методы, основанные как на положениях классической, так и квантовой механики в зависимости от целей и необходимой точности моделирования: метод эмпирических потенциалов, квантово - механическое моделирование из первых принципов, полуэмпирический подход, молекулярную динамику, метод Монте-Карло и т.д. Перечисленные методы позволяют рассчитывать параметры наночастиц исходя из информации на атомарном уровне, однако их применение к системам наночастиц требует больших вычислительных ресурсов и времени. Поэтому необходимо развитие экономичных методов вычислений.

Задачей данной работы являлось создание такой методики. С этой целью выполнен расчет сил парного взаимодействия наночастиц в зависимости от типа атомов, их составляющих, и построен потенциал взаимодействия наночастиц путем аппроксимации результатов численных расчетов.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Задача расчета парного взаимодействия наночастиц имеет два этапа: первый - расчет внутренней структуры и равновесной конфигурации (формы) каждой отдельной, свободной от взаимодействия наночастицы; второй - расчет парного взаимодействия двух наночастиц.

На первом этапе движение атомов, образующих в каждую наночастицу, определяется системой дифференциальных уравнений Ланжевена [1]

$$m_i \cdot \frac{d^2 \bar{x}_i}{dt^2} = \sum_{j=1}^{N_k} \bar{F}_{ij} + \bar{F}_i(t) - \alpha_i m_i \frac{d\bar{x}_i}{dt}, \qquad i = 1,2,..,N_k, \tag{1}$$

при краевых условиях

$$\bar{x}_i = \bar{x}_{i0}, \bar{V}_i = \bar{V}_{i0}, t = 0, \bar{x}_i \subset \Omega_k \;, \tag{2}$$

где N_k - число атомов, составляющих каждую наночастицу; m_i - масса i-го атома; $\bar{x}_{i0}, \bar{x}_i$ - начальные и текущие координаты i-го атома, соответственно; $\bar{F}_{ij}$ - силы межатомного взаимодействия; Ω_k - область, занимаемая соответствующей наночастицей; $\bar{V}_{i0}$, $\bar{V}_i$ - начальная и текущая скорости i-го атома, соответственно; α_i - коэффициент "трения" в атомарной системе; $\bar{F}_i(t)$- случайный набор сил при заданной температуре, задаваемый распределением Гаусса.

Силы межатомного взаимодействия, обычно, являются потенциальными и определяются из соотношения

$$\bar{F}_{ij} = -\sum_{1}^{n} \frac{\partial \Phi(\bar{\rho}_{ij})}{\partial \bar{\rho}_{ij}} \;, i = 1,2,...,N_k, j = 1,2,...,k, \tag{3}$$

где $\bar{\rho}_{ij}$ - радиус-вектор, определяющий положение i-го атома относительно j-го атома; $\Phi(\bar{\rho}_{ij})$ - потенциал, зависящий от взаимного расположения всех атомов, n – число типов взаимодействия между атомами.

Потенциал $\Phi(\bar{\rho}_{ij})$, в общем случае, задается в виде суммы нескольких составляющих, соответствующих различным типам взаимодействия:

$$\Phi(\bar{\rho}_{ij}) = \Phi_{cb} + \Phi_{va} + \Phi_{ta} + \Phi_{pg} + \Phi_{vv} + \Phi_{es} + \Phi_{hb}. \tag{4}$$

Здесь имеются в виду потенциалы: Φ_{cb} - химических связей; Φ_{va} - валентных углов; Φ_{ta} - торсионных углов; Φ_{pg} - плоских групп; Φ_{vv} - Ван-дер-ваальсовых контактов; Φ_{es} - электростатики; Φ_{hb} - водородных связей.

Указанные слагаемые имеют различный функциональный вид, а значения параметров для потенциалов взаимодействия определяются на основе экспериментов (кри-

сталлографических, спектральных, калориметрических и др.) и квантомеханических расчетов [1].

Задав начальные координаты (а значит, и силы взаимодействия атомов) и скорости всех атомов каждой наночастицы в начальный момент времени, согласно уравнениям (2), находим из решения уравнений движения (1) изменение координат и скоростей атомов каждой наночастицы во времени. Так как на наночастицы не действуют внешние силы, то с течением времени они принимают некую равновесную конфигурацию атомов, которую будем использовать для следующего этапа расчетов.

На данном этапе решения задачи рассматриваем две взаимодействующие наночастицы, расположенные друг от друга на расстоянии S (рис.1). В этом случае уравнение (1) примет вид:

$$m_i \cdot \frac{d^2\bar{x}_i}{dt^2} = \sum_{j=1}^{N_1+N_2} \bar{F}_{ij} + \bar{F}_i(t) - \alpha_i m_i \frac{d\bar{x}_i}{dt}, \qquad i = 1,2,..,(N_1+N_2), \qquad (5)$$

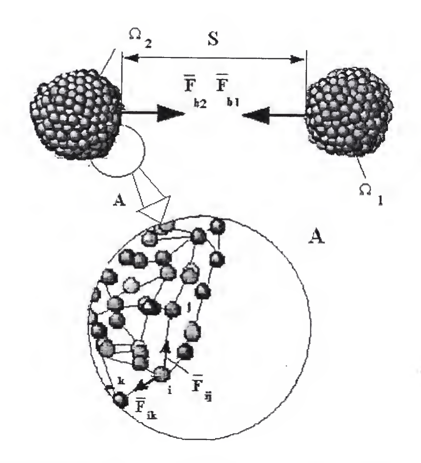


Рис.1. Схема взаимодействия наночастиц; А - увеличенное изображение фрагмента наночастицы

при краевых условиях

$$\overline{x}_i = \overline{x}_{i0}, \overline{V}_i = \overline{V}_{i0}, t = 0, \overline{x}_i \subset \Omega_1 \bigcup \Omega_2, \qquad (6)$$

где N_1, N_2 - число атомов в первой и второй наночастицах, соответственно; Ω_1, Ω_2 - области, занимаемые первой и второй наночастицами, соответственно.

Решение (5) при краевых условиях (6) позволяет рассчитать траектории движения атомов каждой наночастицы, а, следовательно, и наночастиц в целом. При этом суммарные силы взаимодействия между частицами будут определяться соотношением

$$\overline{F}_{b1} = -\overline{F}_{b2} = \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} \overline{F}_{ij}, \qquad (7)$$

где i, j – атомы первой и второй наночастицы, соответственно.

МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ

Сформулированная в предыдущем разделе задача, в общем случае, не имеет аналитического решения, поэтому, как правило, используют численные методы [1]. В данной работе численное интегрирование уравнений движения атомов наночастицы в процессе релаксации проводилось по схеме Верлета [2]:

$$\overline{x}_i^1 = \overline{x}_i^0 + \left((\Delta t)^2 / 2m_i\right)\left(\sum_{j=1}^{N_1+N_2} \overline{F}_{ij}\right)^0, \qquad (8)$$

$$\overline{V}_i^n = \left(\overline{x}_i^{n+1} - \overline{x}_i^n\right)/\Delta t, \qquad (9)$$

$$\overline{x}_i^n = \overline{x}_i^{n-1} + \Delta t\, \overline{V}_i^{n-1}, \qquad (10)$$

$$\overline{V}_i^n = \overline{V}_i^{n-1} + (\Delta t / m_i)\left(\sum_{j=1}^{N_1+N_2} \overline{F}_{ij} + \overline{F}_i - \alpha_i m_i \frac{\overline{x}_i^n - \overline{x}_i^{n-1}}{\Delta t}\right)^n, \qquad (11)$$

где $\overline{x}_i^n$, $\overline{V}_i^n$ - координаты и скорость *i*-го атома на *n*- ом шаге по времени; Δt - шаг по времени; индекс “0” обозначает параметры в момент времени t=0.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Реализацию предложенной выше методики рассмотрим на примере расчета взаимодействия частиц алюминия.

В расчетах использовался потенциал взаимодействия атомов Морзе[1]:

$$\Phi_m = D_m\,(\exp(-2\lambda_m(\rho_{ij} - \rho_0)) - 2\exp(-\lambda_m(\rho_{ij} - \rho_0))) \qquad (12)$$

В соответствии с (12), силы межатомного взаимодействия вычисляются как

$$F_{ij} = 2D_m\lambda_m\,(-\exp(-2\lambda_m(\rho_{ij} - \rho_0)) + \exp(-\lambda_m(\rho_{ij} - \rho_0))), \qquad (13)$$

где D_m, λ_m, ρ_0 - константы материала.

На первом этапа задачи в качестве начальных принимались координаты атомов, размещенных в узлах кристаллической решетки макроматериала (рис.2(1)). В процессе релаксации, согласно расчетам по уравнениям (6)-(9), исходная система атомов перестраивается в новую “равновесную” конфигурацию (рис.2(2)), удовлетворяющую условию приближения к минимуму потенциальной энергии системы (рис.2, график).

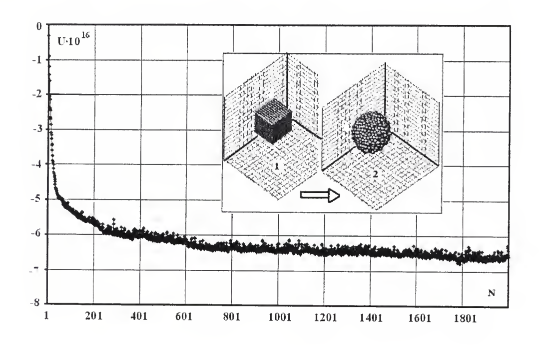


Рис.2. Исходная кристаллическая (1) и кластерная (2), после релаксации, структуры наночастицы из 1331 атома; график изменения потенциальной энергии этой системы атомов в процессе релаксации

При вычислении сил взаимодействия двух наночастиц одинакового размера использовались их параметры после свободной релаксации.

На рис.3 представлены результаты расчетов, показывающие влияние размеров наночастиц на силу их взаимодействия. Из графика видно, что более крупные наночастицы притягиваются сильнее, т.е. максимальная сила взаимодействия увеличивается с ростом размера частицы. Поделим силу взаимодействия наночастиц на максимальное ее значение для каждого размера наночастицы, соответственно. Полученный при этом график "относительной " (безразмерной) силы (рис.4) показывает, что данная величина практически не зависит от размера наночастицы, так как все кривые сближаются и могут быть аппроксимированы одной линией.

На рис.5 приведена зависимость максимальной силы притяжения между наночастицами от их диаметра, которая характеризуется нелинейностью и общей тенденцией роста максимальной силы с увеличением размера наночастиц.

Суммарная сила взаимодействия наночастиц определяется произведением двух приведенных графиков (рис.4 и рис.5).

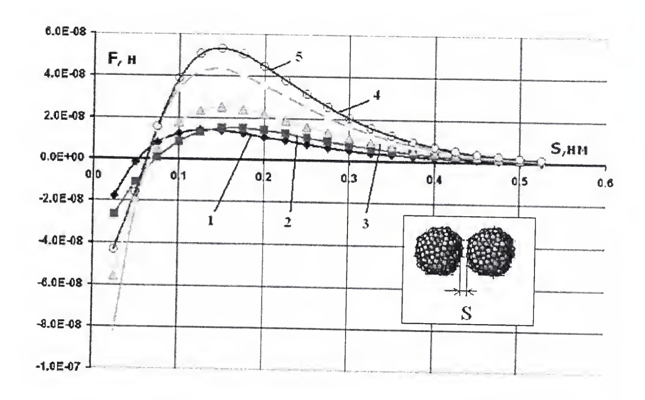


Рис. 3. Зависимость силы взаимодействия F наночастиц от расстояния S между ними и размера частицы: 1-d=2,04; 2-d=2,40; 3-d=3,05; 4-d=3,69; 5-d=4,09 (нм)

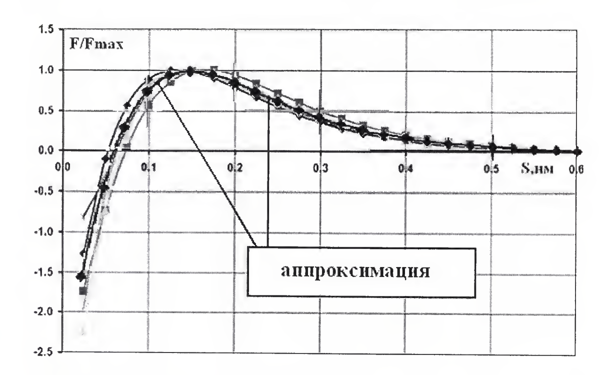


Рис. 4. Зависимость "относительной" силы взаимодействия $\bar{F}$ наночастиц от расстояниями S между ними

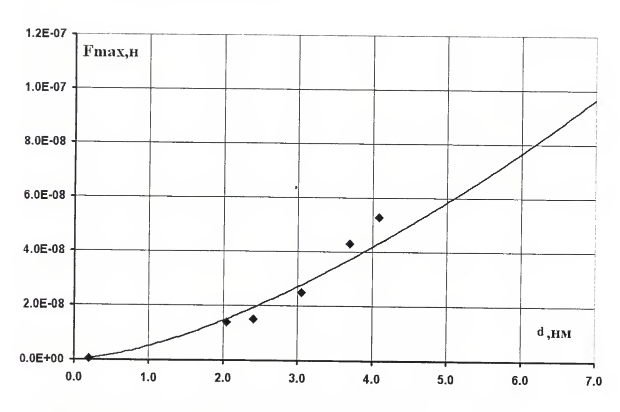


Рис.5. Зависимость максимальной силы притяжения F_{max} наночастиц от диаметра d наночастицы

Используя полиноминальную аппроксимацию кривой на рис.4 и степенную - кривой на рис.5, получим

$$\bar{F} = (-1.13S^6 + 3.08S^5 - 3.41S^4 - 0.58S^3 + 0.82S - 0.00335)10^3, \qquad (14)$$

$$F_{max} \cdot = 0.5 \cdot 10^{-9} \cdot d^{1.499}, \qquad (15)$$

$$F = F_{max} \cdot \bar{F}, \qquad (16)$$

где d, S -диаметр наночастиц и расстояние между ними в нанометрах (нм), соответственно; F_{max} - максимальная сила взаимодействия наночастиц в ньютонах (н).

Следует отметить, что предлагаемые аппроксимации ограничены размерами наночастиц от 2 до 10 нм. Это объясняется тем, что для частиц менее 2нм возможно слияние частиц в одну, а верхний предел аппроксимации обусловлен изменением формы наночастицы при увеличении ее размера, более 10 нм[3-5].

С использованием зависимостей (14)-(16) был рассчитан предел прочности нанокомпозита при различных схемах “упаковки” наночастиц в композите (рис.6).

На рис.7 представлена зависимость предела прочности нанокомпозита, сформированного из монодисперсных наночастиц, от их размеров. Видно, что с уменьшением размера наночастиц прочность наноматериала увеличивается и наоборот. Расчеты показали, что на прочностные характеристики нанокомпозита существенно влияет тип “упаковки” наночастиц в материале: прочность материала растет при увеличении плотности упаковки наночастиц. Особо отметим, что прочность материала изменяется обратно пропорционально диаметру наночастицы в степени 0.5, что соответствует экспериментально установленному закону изменения прочности наноматериалов (закон Холла - Петча)[6]:

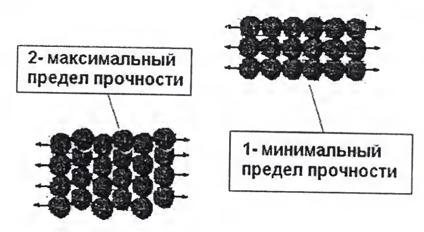


Рис.6. Различные типы “упаковок” наночастиц в композите

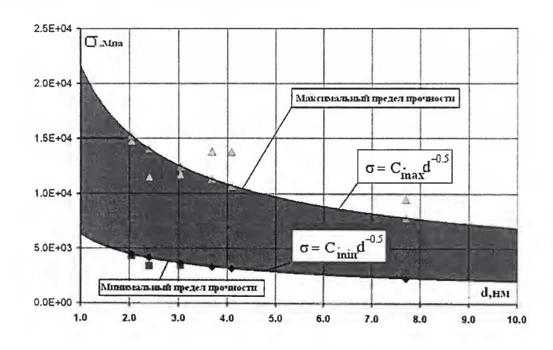


Рис.7. Зависимость предела прочности нанокомпозита, сформированного из монодисперсных наночастиц, от размера наночастиц

$$\sigma = C \cdot d^{-0.5}, \qquad (17)$$

где $C=C_{max}=2.17 \cdot 10^4$ - максимальная плотность упаковки; $C= C_{min}=6.4 \cdot 10^3$ - минимальная плотность упаковки.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований. Проект № 04-01-96017-р2004Урал_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хеерман Д.В. Методы компьютерного эксперимента в статистической физике. – М.: Наука, 1990.-176с.
2. Verlet L. Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermo dynamical properties of Lennard-Jones molecules// Phys. Rev.-1967.-v.159.- N1.- pp. 98-103.
3. Вахрушев А. В. Моделирование статических и динамических процессов взаимодействия наночастиц // Математическое моделирование в образовании, науке и производстве: Материалы 3-ей Международной научно-практической конференции.- Тирасполь: РИО ПГУ, 2003.- С.116-118.

4. Vakhrouchev A.V. Modeling of static and dynamic processes of nanoparticles interaction // CD-ROM Proceeding of the 21-th international congress of theoretical and applied mechanics, Warsaw, Poland, 2004.-ISBN 83-89687-01-1, ID12054.
5. Vakhrouchev A.V. Modelling of nanoparticles interaction at nanocomposites formation. / Nanocomposites: Development, Production, Application. (Proceeding of the international conference NC'04, Sochi, Russia 2004)-Moscow, Torus, Press, 2004.-pp.195-198.
6. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. - М.: Физматлит., 2001. - 224с.

SUMMARY. The calculation technique of pair interaction potential on a base of approximating of the molecular dynamic calculation was developed. Dependence of ultimate strength of equigranular powder nanocomposites at nanoparticles diameter is calculated.

УДК 541.11

МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ САМОАССОЦИАТЫ (МАЛЫЕ КЛАСТЕРЫ) В СИСТЕМЕ МЕДЬ+АРГОН

Г.К. МОИСЕЕВ

Российская академия наук, Уральское отделение, ГУ Институт металлургии, Екатеринбург, Россия

АННОТАЦИЯ. Рассчитаны термодинамические свойства и функции метастабильных самоассоциатов Cu_2, Cu_3, Cu_6. Методами термодинамического моделирования с использованием модели идеальных растворов продуктов взаимодействия рассчитаны составы конденсированной и газовой фаз при $P = 10^5$ Па и T = 400-3000 К с учетом существования малых кластеров.

1. ВВЕДЕНИЕ

Возможность существования летучих кластеров Cu_2 и Cu_3 показана в работах [1-3]. Величины ΔH^0_{298} конденсированного кластера Cu_2 (СЭО(k*Cu_2)) оценены в [4]. Согласно исследований [5], выполненных методами молекулярной динамики, наиболее вероятными малыми кластерами меди являются k*Cu_2, Cu_3 и Cu_6. Для этих частиц при использовании разных геометрических представлений о структуре кластеров и методов молекулярной динамики рассчитаны энергии связи между атомами в изолированных кластерах (E_b(k*Cu_n), эВ/атом при n = 2, 3 и 6). Данных о других метастабильных кластерах нами не обнаружено. Для летучих атомов (Cu_1) и димеров (Cu_2) полные термодинамические характеристики имеются в [1], также как и для конденсированных атомов меди (k*Cu_1). Для остальных упомянутых частиц полная термодинамическая информация отсутствует.

Цели настоящей работы были следующими: - рассчитать термодинамические свойства и функции летучего кластера Cu_3, конденсированных кластеров Cu_2, Cu_3 и Cu_6; - с участием атомов и перечисленных кластеров выполнить равновесные компьютерные эксперименты по определению состава меди и газовой фазы в широком интервале температур.

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Определение термодинамических характеристик

Летучий кластер Cu_3. С использованием СЭО(Cu_1 и Cu_2), равных соответственно 337.6 и 478.96 кДж/моль [1], и методики [6] построена зависимость

$$\lg(СЭО(Cu_n)) \approx 2.3765 + 0.1519 \cdot n, \quad n = 1 \div 3, \qquad (1)$$

где СЭО(Cu_n) в кДж/моль и n – число атомов в кластере. Подобным образом построены зависимости

$$\lg(S^0_{298}(Cu_n)) \approx 2.05853 + 0.162335 \cdot n, \quad n = 1 \div 3, \qquad (2)$$

$$\lg(H^0_{298} - H^0_0\ (Cu_n)) \approx 3.58662 + 0.20558 \cdot n, \quad n = 1 \div 3 \qquad (3)$$

где S^0_{298} и $H^0_{298} - H^0_0$ в Дж/(К·моль) и Дж/моль, соответственно. Для оценки $C_P(T)$ использована аддитивная схема [7]. Проверочные расчеты показали, что значения $C_P(T)(Cu_n)$ при 298 К и 2000 К изменяются закономерно:

	Т, К	n = 1	2	3
$C_P(T)$	298	20.74	36.58	54.87
Дж/(К·моль)	2000	21.53	38.85	58.27

Результаты оценки термодинамических свойств Cu_3, температурные зависимости приведенной энергии Гиббса приведены в табл. 1.

Конденсированные кластеры. Оценку СЭО($k*Cu_n$) при n = 2. 3 и 6 выполнили с использованием уравнения [4]

$$\Delta H^0_{298} \approx 5940.1 \cdot n \cdot E_b(k*Cu_n), \text{ Дж/моль}, \qquad (4)$$

где величины $E_b(k*Cu_n)$ (в эВ/атом) взяты как среднеарифметические из максимальных значений для каждого n по данным [5], где варьировалась геометрия кластера и методика расчета. При n = 2, 3 и 6 число вариантов соответствовало соответственно 4, 8 и 20. Выбор максимальных значений $E_b(k*Cu_n)$ обусловлен выбором наиболее прочных связей между атомами в кластерах с конкретными значениями n.

Для расчета S^0_{298}, $H^0_{298} - H^0_0$, $\Delta H_{плавления}$, $C_P(T)$ использованы методы, описанные в [6-8]. За температуру плавления кластеров принята $T_{пл}$ меди = 1357 К [3]. Принятые

Таблица 1. Принятые за достоверные термохимические свойства метастабильных кластеров меди

Кластер	ΔH^0_{298}, кДж/моль	S^0_{298}, Дж/(К·моль)	$H^0_{298}-H^0_0$, кДж/моль	$T_{пл}$, К	$\Delta H_{пл}$, кДж/моль	$C_p=a+b\cdot10^{-3}\cdot T+c\cdot10^5\cdot T^{-2}+d\cdot10^{-6}\cdot T^2$, Дж/(К·моль)				C_P при $T\geq T_{пл}$, Дж/(К·моль)
						a	b	c	d	
Cu_3	679.52	351.2	15.972	-	-	56.082	1.1115	-1.368	-	-
$k*Cu_2$	19.12±2.96	66.30	10.008	1357	26.28	53.48	-5.18	-3.52	9.62	65.68
$k*Cu_3$	26.46±2.0	99.45	15.012	1357	39.42	80.22	-7.77	-5.28	14.43	98.52
$k*Cu_6$	81.545±4.5	198.9	30.024	1357	78.84	160.44	-15.54	-10.56	28.86	197.04

Коэффициенты температурной зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых метастабильных кластеров меди

Кластер	Интервал, Т, К	$\Phi^* = \varphi_1 + \varphi_2\cdot\ln x + \varphi_3\cdot x^{-2} + \varphi_4\cdot x^{-1} + \varphi_5\cdot x + \varphi_6\cdot x^2 + \varphi_7\cdot x^3$, Дж/(К·моль); $x=T\cdot10^{-4}$, К						
		φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7
Cu_3	298-2000	491.046	56.0821	-0.000684	0.124901	5.57501	0	0
	2000-6000	491.046	56.0821	-0.000684	0.124901	5.57501	0	0
$k*Cu_2$	298-1357	199.873	53.4801	-0.00176	0.696511	-25.9	160.337	0
	1357-6000	233.33	65.6801	0	-0.626268	0	0	0
$k*Cu_3$	298-1357	299.765	80.2201	-0.00264	1.04477	-38.85	240.505	0
	1357-6000	349.951	98.5201	0	-0.939401	0	0	0
$k*Cu_6$	298-1357	599.53	160.44	-0.00528	2.08953	-77.7001	481.01	0
	1357-6000	699.901	197.04	0	-1.8788	0	0	0

за достоверные термодинамические свойства конденсированных кластеров меди и их температурные зависимости приведенной энергии Гиббса даны в табл. 1.

2.2. Методика компьютерных экспериментов

Использованы методология термодинамического моделирования (ТМ), модель идеальных растворов продуктов взаимодействия (ИРПВ) для описания конденсированной фазы, БД АСТРА.BAS и БД АСТРА.OWN [9, 7]. Исходные рабочие тела имели состав (масс. %): 99% Cu + 1% Ar. ТМ выполнено при Р = 10^5Па, Т = 400-3000 К с шагом по температуре 10-100°. В составе раствора ИРПВ учитывали атомы меди, конденсированные кластеры Cu_2, Cu_3 и Cu_6; в газовой фазе кроме Ar, атомы (Cu_1), частицы Cu_2, Cu_3, Cu^{+1}, e – газ.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Составы конденсированной меди в твердом и жидком состоянии, как уже указывалось, были рассчитаны с использованием модели ИРПВ (см. рис. 1, А и Б). Из рис. 1А видно, что при 400-1200 К твердая фаза может содержать, кроме атомов, метастабильные кластеры. При 400 К, т.е. при комнатной температуре, общее содержание кластеров равно 0.353 мол. %, при 1200 К ~ 15 мол %. Таким образом, можно предполагать, что в температурной области твердого (или кристаллического) состояния (до 1357 К) существуют кристаллы из атомов меди, как основы твердого раствора, и кристаллы меди из димеров, тримеров и бинарных (двойных) тримеров меди. Возможность образования кристаллов меди из этих частиц представляется реальной в рамках принятых представлений о структуре меди, т.е. плотных кубических и гексагональных упаковок [10]. Учитывая недостаточно высокие возможности идентификации методами РФА и РСА подобных кристаллов, статистически равномерно распределенных в основной структуре, образованной только атомами меди, можно предполагать, что медь в кристаллическом состоянии содержит кристаллы из атомов и малых кластеров меди.

Увеличение температуры сопровождается ростом содержания кластеров меди, при всех температурах наблюдается иерархия:

$$x[k*Cu_1] > x[k*Cu_2] > x[k*Cu_3] >> x[k*Cu_6].$$

Численно это выглядит следующим образом:

	x[k*Cu$_n$], мол. %			
n	1	2	3	6
400 К	99.647	0.318	0.0348	$1.74 \cdot 10^{-9}$
1200К	84.955	10.69	4.343	0.0107.

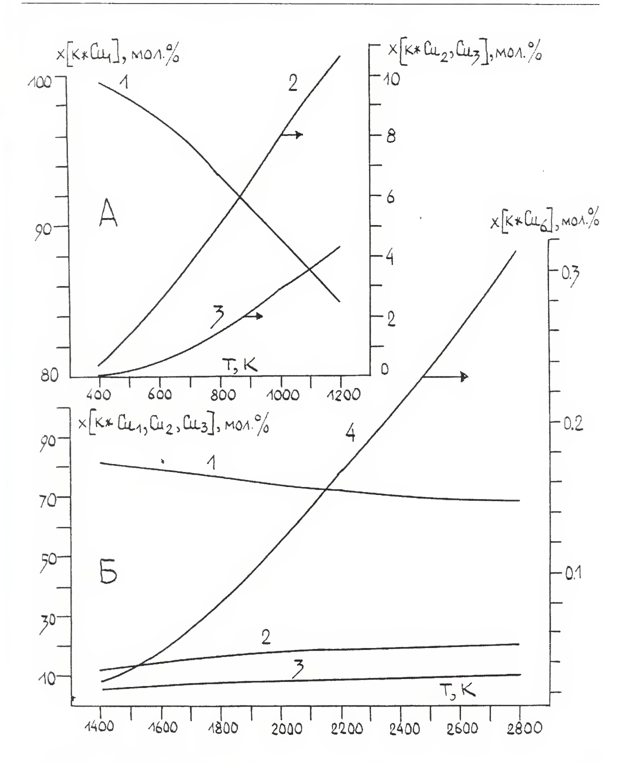


Рис. 1. Содержание (мол. %) атомов и метастабильных кластеров в конденсированной фазе меди в зависимости от температуры.
А. 400-1200 К (твердая фаза). Б. 1400-2800 К(жидкая фаза).
1-3 - x[k*Cu_1 - k*Cu_3]; 4 - x[k*Cu_6] в жидкой фазе.
x[k*Cu_6] в твердой фазе = $1.74 \cdot 10^{-9}$ (400 К) – 0.0107 (1200 К)

Приблизительная оценка количеств (или чисел) плотных кубических упаковок из атомов, димеров, тримеров и двойных тримеров, образованных из 1 моля исходных атомов меди с учетом данных ТМ при 1200 К, показывает, что на 1 ячейку из двойных тримеров образуется ~ 810 ячеек из тримеров, ~ 3000 ячеек из димеров и ~ 47700 ячеек из атомов. Таким образом, при равномерном распределении "кластерных" кристаллов по объему кристаллической фазы меди возможность идентификации "кластерных" кристаллов даже при 1200 К очень невелика. Поскольку РФА и РСА приводят, как правило, при комнатных температурах (или близких к ним), то идентифицировать существование "кластерных" кристаллов технически невозможно. Отметим также, что, исходя из результатов ТМ, "кластерные" кристаллы будут образовываться преимущественно из димеров и тримеров.

В результате ТМ установлено, что температура кипения модельного расплава ~ 2900 К, $\Delta H_{кипения} \approx 288$ кДж/моль, что удовлетворительно согласуется с данными разных авторов (2845 К и 300,5 кДж/моль по [3]; 2816 К и 302 кДж/моль по [11]).

Для области жидкого состояния (рис. 1Б) характер изменения $x[k*Cu_n] = f(T)$ и иерархия содержания компонентов модельного расплава подобны рассмотренным для области кристаллического состояния и характеризуются следующими показателями:

$x[k*Cu_n]$, мол. %

n	1	2	3	6
1400 К	81.44	12.934	5.6	0.0268
2800 К	68.564	20.767	10.355	0.313.

Закономерности изменения $x[k*Cu_n] = f(T, n)$ коррелируют с результатами изучения расплавов индивидуальных щелочных металлов (ЩМ) с учетом, кроме атомов, метастабильных кластеров $ЩМ_2 – ЩМ_5$ [12, 13].

Представление о содержании газовой фазы над модельными расплавами показывает рис. 2. С ростом температуры от 1400 К до 2800 К содержание Cu_{1-3} в газовой фазе закономерно возрастает, $M(Cu_1) > M(Cu_2) > M(Cu_3)$ при каждой температуре, т.е. коррелирует с закономерностями изменения $x(k*Cu_{1-3})$ в конденсированной фазе меди и с данными о $M(Li_{1-5}) = f(T, n)$, полученными в системе расплавов лития + Ar с учетом кластеров с $n = 2 \div 5$ [12, 13].

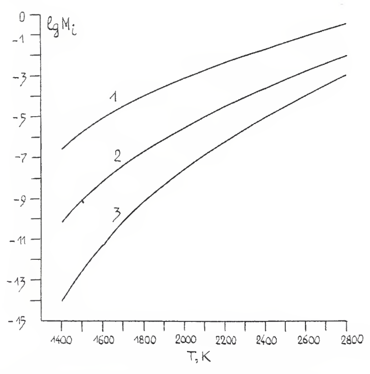


Рис. 2. Соотношение чисел молей (M_i) летучих частиц Cu_1 (1), Cu_2 (2) и Cu_3 (3) в расчете на 1кг исходного рабочего тела в зависимости от температуры

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием рассчитанных, по-видимому, впервые термодинамических свойств и функций метастабильных кластеров $k{*}Cu_2$, $k{*}Cu_3$, $k{*}Cu_6$ и Cu_3 выполнены равновесные компьютерные эксперименты в системе Cu + Ar при 400-3000 K и общем давлении 10^5Па. Показана термодинамическая возможность существования в твердом и жидком состояниях меди, кроме атомов, конденсированных кластеров меди; рассчитанные составы конденсированной и газовой фаз. Высказано предположение о возможности образования при 400-1357 K, наряду с кристаллами из атомов меди, "кластерных" кристаллов из димеров, тримеров и двойных тримеров на основе плотных кубических и гексагональных упаковок.

Закономерности изменения состава модельных конденсированной и газовой фаз от температуры и числа атомов в кластерах коррелируют с результатами компьютерных экспериментов по определению состава модельных расплавов и газовой фазы с участием атомов и малых кластеров щелочных металлов. Значения T и ΔH кипения модельного расплава меди согласуются с известными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН "Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1.Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Под ред. В.П. Глушко. В 8 томах, 1978-1982.

2.Молекулярные постоянные неорганических соединений. Под ред. К.С. Краснова. –Л.: Химия, 1979. –448 с.

3.Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // J. Nat. Chem. Lab. Industry. 1988. V.83. P.27-121.

4.Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Оценка стандартной энтальпии образования (СЭО) метастабильных конденсированных "малых" самоассоциатов углерода и некоторых металлов // Доклады РАН, 2003. Т.392. №5. С.653-656.

5.Carlo Massobrio, Alfredo Pasquavello, Andreo Dal Corso. Structural and electronic properties of small Cu_n clusters using generalized-gradient approximations within density functional theory // J. Chem. Phys. 1998. V.109. №16. P.6626-6630.

6.Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Термодинамические свойства некоторых газообразных фуллеренов // ЖФХ, 2002. Т.76. №2. С.217-220.

7.Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ. –Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 1997. –230с.

8.Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Оценка термодинамических свойств некоторых конденсированных углеродных соединений // ЖФХ, 2002. Т.76. №3. С.424-428.

9.Моисеев Г.К., Вяткин Г.П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах. - Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 1999. –256с.

10. Пастухов Э.А., Ватолин Н.А., Лисин В.Л. и др. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов.- Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 2003. – 334с.

11. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. –Л.: Химия, 1978. - 392с.

12. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А, Ильиных Н.И. Термодинамические исследования в системе жидкий литий – аргон с учетом возможности существования кластеров Li_2 – Li_5 // Расплавы, 2002. №3. С.3-13.

13. Моисеев Г.К. Термодинамические исследования расплавов лития, калия и цезия с учетом "малых" кластеров. // Хим. физика и мезоскопия, 2003. Т.5. №1. С29-42.

SUMMARY. The thermodynamic properties and functions for metastable selfassociates Cu_2, Cu_3 and Cu_6 were calculated. With the use of thermodynamic simulation methodology and the model of ideal solutions of interaction products the composition of condensed and gaseous phases were calculated at $P=10^5$Pa and T = 400-3000 K taken into account small clusters.

УДК 541.49+541.121

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ХРОМА (III) С МОНОАМИННЫМИ КАРБОКСИМЕТИЛЬНЫМИ КОМПЛЕКСОНАМИ И САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В.И. КОРНЕВ, Г.А. МИКРЮКОВА

Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

АННОТАЦИЯ. Спектрофотометрическим методом изучено взаимодействие хрома(III) с метилиминодиуксусной (H_2Mida), β-гидроксиэтилиминодиуксусной (H_2Heida), нитрилотриуксусной (H_3Nta) и салициловой (H_2Sal) кислотами. Показано, что комплексообразование в двойных и тройных системах зависит от концентрации реагирующих компонентов и кислотности среды. Обнаружены следующие комплексы: $CrHSal^{2+}$, $CrSal^{+}$, CrMidaHSal, $CrMidaSal^{-}$, CrHeidaHSal, $CrHeidaSal^{-}$, $CrNtaHSal^{-}$ и $CrNtaSal^{2-}$. Логарифмы констант устойчивости этих комплексов, рассчитанные при $\mu = 0,1$ ($NaClO_4$), соответственно равны: 19,04 ± 0,27, 17,06 ± 0,24, 29,64 ± 0,57, 28,18 ± 0,16, 29,73 ± 0,17, 26,46 ± 0,39, 31,37 ± 0,12, 27,67 ± 0,72.

Широкое исследование металлов, в том числе и комплексонатов хрома(III), определяется, прежде всего, растущей практической значимостью этого класса соединений. С точки зрения координационной химии весьма интересными являются комплексы хрома(III) с комплексонами, производными карбоксиалкилированных аминов. Причем при образовании монокомплексонатов хрома(III) наблюдается неполное насыщение координационной сферы металла комплексоном. Поэтому к такому комплексу можно присоединить дополнительный лиганд, который явится элементом достройки структуры и максимального использования координационной емкости центрального атома. Исследованию комплексообразования таких смешанолигандных комплексов и посвящена данная работа. В качестве первичного лиганда выступали моноаминные комплексоны: метилиминодиуксусная (H_2Mida), β-гидроксиэтилиминодиуксусная (H_2Heida) и нитрилотриуксусная (H_3Nta) кислоты. В качестве дополнительного лиганда была использована салициловая кислота (H_2Sal). Литературные данные по гетеролигандному комплексообразованию в системах типа Cr(III)–H_iKomp–H_2Sal, где H_iKomp – молекула комплексона, отсутствуют. Нами не найдено также каких-либо сведений и о комплексах хрома(III) с салициловой кислотой. Поэтому нам пришлось изучить и комплексообразование в системе Cr(III)–H_2Sal. Следует отметить, что характер равновесий в системе Cr(III)–H_iKomp был детально описан нами в работе [1].

Исследования проводили спектрофотометрическим методом (прибор СФ-26, кварцевые кюветы длиной 5 см). Концентрацию ионов водорода измеряли на иономере И-130.2 М (стеклянный электрод ЭСЛ-43-07, хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.1). Иономер калибровали и проверяли на стенде УПКП-1, а также при помощи стандартных буферных растворов, приготовленных из фиксаналов. Необходимую кислотность среды поддерживали растворами $HClO_4$ и NaOH. Постоянство ионной силы (μ = 0,1) создавали при помощи $NaClO_4$ марки "ч.д.а.". Рабочие растворы комплексонов и салициловой кислоты готовили растворением точных навесок химически чистых препаратов в воде. Раствор перхлората хрома получали растворением точной навески химически чистого металла в хлорной кислоте. Для увеличения скорости реакций приготовленные смеси кипятили в течение 15 минут. Математические расчеты проводили по программе CPESSP [2].

Исследование комплексообразования в двойных и тройных системах было основано на изменении оптической плотности гидратированных ионов хрома(III) в присутствии различных лигандов. Добавление лигандов к раствору соли металла приводит к гиперхромному эффекту и гипсохромному сдвигу.

Для изучения процессов, протекающих в исследуемых системах, была выбрана оптимальная длина волны 540 нм.

По характеру кривой A = f(pH) (рис. 1, кривая 2) можно заключить, что в системе Cr(III)–H_2Sal протекает процесс комплексообразования, зависящий от кислотности раствора. Известно, что в растворах комплексонатов хрома в кислой среде образуется по одному комплексу [1].

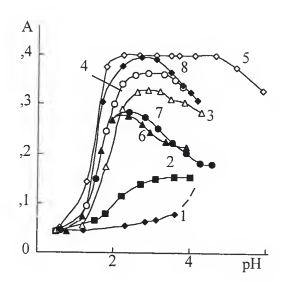
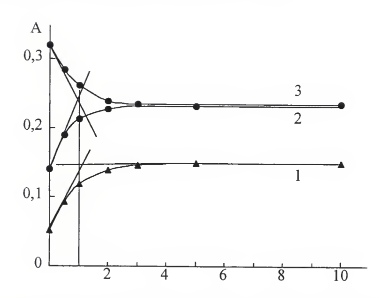


Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов $Cr(ClO_4)_3$ (1) и его смесей с H_2Sal (2), H_2Mida (3), H_2Heida (4), H_3Nta (5), $H_2Mida + H_2Sal$ (6), $H_2Heida + H_2Sal$ (7), $H_3Nta + H_2Sal$ (8) состава 1:2 (3), 1:3 (2, 4), 1:5 (5) и 1:3:3 (6, 7, 8) от pH; $C_{Cr} = 8{,}48 \cdot 10^{-4}$ моль/л, λ = 540 нм

Мольное соотношение компонентов в двойных системах в области значений pH образования и существования комплексов, равное 1:1, устанавливали методами насыщения и изомолярных серий. В качестве примера на рис. 2 приведена диаграмма насыщения в системе Cr(III)–H_2Sal (кривая 1).

Анализ кривых A = f(pH), спектров поглощения реагирующих компонентов и их смесей показывает, что в тройных системах Cr(III)–H_iKomp–H_2Sal протекает смешанолигандное комплексообразование. Действительно кривые 6, 7 и 8 (рис. 1), характеризующие тройные смеси при pH > 2,0, заметно отличаются от соответствующих кривых 3, 4 и 5 для двойных систем. Они не совпадают с ними и не являются их полусуммой.

Образование гетеролигандных комплексов в системах Cr(III)–H_iKomp–H_2Sal можно подтвердить также кривыми насыщения. Так насыщение смеси Cr(III)–H_2Sal (1:3) метилиминодиуксусной кислотой (рис. 2, кривая 2) приводит к увеличению оптической плотности до некоторой постоянной величины, соответствующей поглощению тройной системы Cr(III)–H_2Mida–H_2Sal при мольном соотношении 1:1:1. С другой стороны, добавление раствора салициловой кислоты к метилиминодиацетату хрома состава (1:3) также указывает на образование гетеролигандного комплекса, поскольку оптическая плотность уменьшается до постоянной величины (рис. 2, кривая 3). При этом мольное отношение компонентов в смешанном комплексе равно 1:1:1. Аналогичные равновесия прослеживаются и в других тройных системах.



C_{H_2Sal}/C_{Cr} (1), $C_{H_2Mida}/(C_{Cr}+C_{H_2Sal})$ (2), $C_{H_2Sal}/(C_{Cr}+C_{H_2Mida})$ (3)

Рис. 2. Кривые насыщения в системе Cr^{3+}–H_2Sal (1), а также смесей Cr^{3+} + H_2Sal (1:3) (2) и Cr^{3+} + H_2Mida (1:3) (3) растворами H_2Mida (2) и H_2Sal (3) при pH = 3,1 ÷ 3,3; C_{Cr} = 8,48 · 10^{-4} моль/л, λ = 540 нм

Математическое описание равновесий, как в двойных, так и в тройных системах, содержащих в растворе несколько гидролизованных ионов хрома(III), а также различные протонированные формы полидентатных лигандов, представляет собой весьма сложную задачу. Учитывая, что величины определяемых констант устойчивости комплексов зависят от того, каким набором комплексных частиц описывается та или иная система, то выбор правильного набора комплексных форм имеет принципиальное значение.

В программе CPESSP, которая использовалась в данной работе, построение модели равновесной системы сводится к последовательному поиску адекватной модели в форме закона действующих масс и на основании физико-химических измерений, в нашем случае величины оптической плотности. В первом приближении формируется совокупность наиболее вероятных комплексов, а затем производится последовательное усложнение модели путем включения в нее только тех комплексов, которые вносят ощутимый вклад в среднеквадратичное отклонение и усредняют его.

Эта программа с наибольшей надежностью позволяет оценить параметры равновесной системы, а также количество реакций, их стехиометрию и термодинамические характеристики химических процессов.

Вопрос о целесообразности выбора той или иной формы диссоциации гидроксида хрома(III), комплексона или салициловой кислоты решался на основе минимизации значения критерия Фишера.

Каждая модель содержала обязательные компоненты двойных или тройных систем: H_nSal^{n-2}, H_iKomp^{i-m}, продукты гидролиза хрома(III) $Cr(OH)_i^{3-j}$ и наиболее вероятные комплексные ионы состава: $Cr_pH_nSal_q^{3p+n-2q}$, $Cr_pH_iKomp_z^{3p+i-mz}$ и $Cr_pH_iKomp_zH_nSal_q^{3p+j+n-zm-2q}$, где m – основность комплексона. Учет гидроксоформ комплексов не приводит к уменьшению значения критерия Фишера. Наилучшие результаты получаются при p = z = q = 1, что согласуется с экспериментальными данными.

Ступенчатые константы диссоциации комплексонов, салициловой кислоты и константы устойчивости монокомплексонатов хрома(III), используемые в данной работе, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Константы диссоциации лигандов [3 – 9] и константы устойчивости монокомплексонатов хрома(III) [1] для μ = 0,1

Лиганд	pK диссоциации			Литература	Комплекс	lg β
	pK_I	pK_1	pK_2			
H_2Sal		3,00	13,60	[3]		
H_2Mida	1,62	2,12	9,65	[4, 5]	$CrMida^+$	11,08
H_2Heida	1,60	2,20	8,73	[6]	$CrHeida^+$	10,68
H_3Nta^*	1,10	1,84	2,49	[7 – 9]	CrNta	12,37

*Для H_3Nta pK_3 = 9,73

Моноаминные комплексоны, применяемые в работе, можно представить следующей общей формулой

$$\overset{+}{RHN}(CH_2COOH)_2,$$

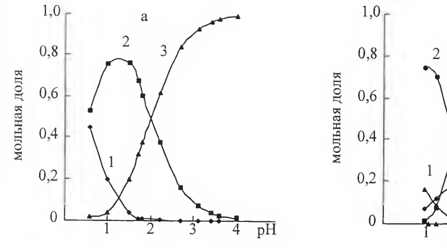
где R – CH_3 (H_2Mida), CH_2CH_2OH (H_2Heida) и CH_2COOH (H_3Nta).

Образование салицилатных комплексов хрома(III) удается описать с помощью математической модели только в том случае, если предположить, что связывание Cr^{3+} в растворе при $0,5 < pH < 4,0$ происходит преимущественно за счет реакций:

$$Cr^{3+} + H_2Sal = CrHSal^{2+} + H^+$$

$$CrHSal^{2+} = CrSal^+ + H^+$$

Константы устойчивости этих комплексов соответственно равны 19,04 ± 0,27 и 17,06 ± 0,24. Характер равновесий в системе Cr(III)–H_2Sal наглядно отображает диаграмма долевого распределения частиц в зависимости от pH. Как следует из рис. 3 (а) максимум образования комплекса $CrHSal^{2+}$ достигается при pH 1,2 (78 %). При pH 2 долевое содержание комплексов выравнивается (по 50 %), а при pH 4 наблюдается стопроцентный выход комплекса $CrSal^+$.



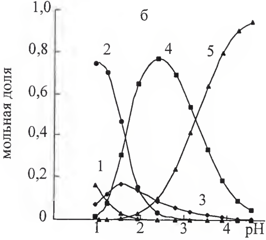


Рис. 3. Диаграммы долевого распределения частиц в системе Cr(III)–H_2Sal (а) и Cr(III)–H_2Heida–H_2Sal (б) в зависимости от pH для: $Cr(ClO_4)_3$ (1), $CrHSal^{2+}$ (2), $CrSal^+$ (3), CrHeidaHSal (4) и CrHeidaSal (5); $C_{Cr} = 8,48 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

При описании гетеролигандных комплексов мольного состава 1:1:1 наилучшие результаты получаются только с учетом протонированной формы салициловой кислоты. Учет этой структуры значительно понижает значение критерия Фишера. Установлено, что во всех исследуемых системах образуется по два комплекса (табл. 2). Сравнение устойчивости соответствующих комплексов показывает, что она изменяется параллельно с изменением основности аминогруппы комплексона, а также с увеличением основности донорного атома кислорода фенольного гидроксила за счет влияния орто-расположенного карбоксилат-иона молекулы салициловой кислоты.

Необходимо учитывать, что кислород недиссоциированной ароматической гидроксогруппы может принимать участие в координации ионом металла. Для характеристики устойчивости протонированных смешанных комплексов удобнее использовать не полные константы устойчивости, а частные константы равновесия реакций. Значения констант равновесия частных реакций были рассчитаны исходя из констант устойчивости комплексов и соответствующей константы диссоциации салициловой кислоты, поэтому доверительные интервалы для lg K в табл. 2 не приводятся.

Таблица 2. Константы равновесия реакций и константы устойчивости гетеролигандных комплексов хрома(III) для $\mu = 0{,}1$ ($NaClO_4$)

Уравнение диссоциации комплекса	lg K	lg β
$CrMidaHSal = Cr^{3+} + Mida^{2-} + Sal^{2-} + H^{+}$	–	29,64 ± 0,57
$CrMidaHSal = Cr^{3+} + Mida^{2-} + HSal^{-}$	16,04	–
$CrMidaSal^{-} = Cr^{3+} + Mida^{2-} + Sal^{2-}$	–	28,18 ± 0,16
$CrHeidaHSal = Cr^{3+} + Heida^{2-} + Sal^{2-} + H^{+}$	–	29,73 ± 0,17
$CrHeidaHSal = Cr^{3+} + Heida^{2-} + HSal^{-}$	16,13	–
$CrHeidaSal^{-} = Cr^{3+} + Heida^{2-} + Sal^{2-}$	–	26,46 ± 0,39
$CrNtaHSal^{-} = Cr^{3+} + Nta^{3-} + Sal^{2-} + H^{+}$	–	31,37 ± 0,12
$CrNtaHSal^{-} = Cr^{3+} + Nta^{3-} + HSal^{-}$	17,77	–
$CrNtaSal^{2-} = Cr^{3+} + Nta^{3-} + Sal^{2-}$	–	27,67 ± 0,72

Как видно из табл. 2 протонированные гетеролигандные комплексы с участием H_2Mida и H_2Heida близки по устойчивости. Комплекс же CrNtaHSal более чем на порядок прочнее первых двух. Этот факт можно объяснить тем, что в комплексе CrNtaHSal нитрилотриацетат, возможно, ведет себя как тетрадентатный лиганд, образуя с ионом хрома(III) дополнительный пятичленный цикл за счет группы $-CH_2COOH$. Однако, этот цикл должен быть стерически неблагоприятным и, вероятно, легко раскрывается в случае среднего гетеролигандного комплекса. Действительно, устойчивость комплекса $CrNtaSal^{2-}$ близка к устойчивости комплекса CrMidaSal, в котором образование дополнительного цикла невозможно, поскольку H_2Mida является трехдентатным лигандом. Раскрытие дополнительного цикла в комплексе $CrNtaSal^{2-}$, очевидно, связано с перераспределением электронной плотности, которое возникает в результате отщепления протона от фенольного гидроксида, связанного с сопряженной системой бензольного ядра.

Структуры смешанолигандных комплексов с участием H_3Nta можно представить следующими скелетными схемами:

$CrNtaHSal^-$ $\qquad$ $CrNtaSal^{2-}$

При таком представлении структуры среднего смешанного комплекса у хрома(III) остается еще одно координационное место, которое в водном растворе может быть занято молекулой воды. Хотя с другой стороны кажется маловероятным, что молекула воды занимает у металла координационное место, а энергетически выгодная метилкарбоксильная группа остается свободной от координации.

Обращает на себя внимание и тот факт, что устойчивость комплекса $CrHeidaSal^-$ несколько ниже, чем устойчивость других средних комплексов. Очевидно, это связано со значительным отрицательным индукционным эффектом оксиалкильной группировки в молекуле H_2Heida. Однако этот эффект мало сказывается в случае протонированного комплекса. Возможно, что на характер связей в гетеролигандных комплексах хрома(III) влияют еще какие-то процессы, природа которых остается пока невыясненной.

Для всех гетеролигандных комплексов были построены диаграммы долевого распределения частиц в зависимости от pH. В качестве примера на рис. 3 (б) представлено долевое распределение в системе Cr(III)–H_2Heida–H_2Sal. Как следует из рис. 3 (б)

при pH 1,6 в растворе присутствуют в основном комплексы $CrHSal^{2+}$ и CrHeidaHSal, доля их накопления составляет по 40 %. Понижение концентрации водородных ионов приводит к накоплению комплекса CrHeidaHSal, долевое содержание которого достигает 80 % при pH 2,4. Дальнейшее повышение pH растворов способствует снижению доли этого комплекса и накоплению нормального комплекса $CrHeidaSal^{-}$. Так при pH 4,0 в растворе существуют комплексные частицы CrHeidaHSal (18 %) и $CrHeidaSal^{-}$ (80 %). В системе Cr(III)–H_2Mida–H_2Sal при pH 2,5 накапливается нормальный комплекс $CrMidaSal^{-}$ (80 %), а в системе Cr(III)–H_3Nta–H_2Sal, при этом же значении pH, преобладает протонированный комплекс состава $CrNtaHSal^{-}$ (85 %). При pH > 4,0 в обеих системах накапливаются только нормальные гетеролигандные комплексы.

В заключение следует отметить, что гетеролигандные комплексы хрома(III) на основе моноаминных карбоксилированных комплексонов и салициловой кислоты имеют октаэдрическое строение и образуются они за счет вытеснения воды из гексааква-комплекса хрома. Количество молекул воды во внутренней сфере гомо- и гетеролигандных комплексов можно установить исходя из координационного числа хрома(III), равного шести и дентатности лигандов, входящих в состав того или иного комплекса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Микрюкова Г.А., Корнев В.И., Трубачев А.В. // Химическая физика и мезоскопия. Ижевск: Изд-во Удм. научного центра УрО РАН, 2002. Т. 4. № 2. С. 197.
2. Сальников Ю. И., Девятов Ф.В., Журавлева Н.Е., Голодницкая Д.В. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 9. С. 2273.
3. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир, 1979. 376 с.
4. Меркулов Д.А., Корнев В.И. // Координ. химия, 1998. Т. 24. № 12. С. 925.
5. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Л. Комплексоны. М.: Мир, 1970. 360 с.
6. Карадаков Б.П., Иванова Х.Р. // Координ. химия, 1978. Т. 4. № 9. С. 1365.
7. Anderegg G., Bottari E. // Helv. Chim. Acta. 1967. V. 50. № 245. P. 2341.
8. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М.: ИЛ, 1955. 187 с.
9. Anderegg G. // Helv. Chim. Acta. 1967. V. 50. № 244. P. 2333.

SUMMARY. Interaction between chromium(III) and methiliminodiacetic (MIDA, H_2Mida), β-hydroxiethyliminodiacetic (HEIDA, H_2Heida), nitrilotriacetic (NTA, H_3Nta) and also salicil (Sal, H_2Sal) acids was studied by spectrofotometric measurement. It was been shown that complex formation in duplex and triplex system is depend on the reagent concentration and pH. It was found the next complexes: $CrHSal^{2+}$, $CrSal^{+}$, CrMidaHSal, $CrMidaSal^{-}$, CrHeidaHSal, $CrHeidaSal^{-}$, $CrNtaHSal^{-}$ и $CrNtaSal^{2-}$. The stability constant logarithm of these complexes at $\mu = 0,1$ ($NaClO_4$) are 19,04 ± 0,27, 17,06 ± 0,24, 29,64 ± 0,57, 28,18 ± 0,16, 29,73 ± 0,17, 26,46 ± 0,39, 31,37 ± 0,12, 27,67 ± 0,72 respectively.

УДК 541.11.

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ (СЭО) КОНДЕНСИРОВАННЫХ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ БИНАРНЫХ САМОАССОЦИАТОВ (КЛАСТЕРОВ) РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Г.К. МОИСЕЕВ

Российская академия наук, Уральское отделение, ГУ Институт металлургии, Россия, Екатеринбург

АННОТАЦИЯ. Для 25 бинарных конденсированных кластеров элементов IA, IIA и IIIB-VIB подгрупп Системы исследованы зависимости известных величин ΔH^0_{298} от размеров атомов, положительных ионов и величин первых потенциалов ионизации для элементов каждой подгруппы. Предложены эмпирические уравнения для оценки величин ΔH^0_{298}.

1. ВВЕДЕНИЕ

В работах [1-3] предложены различные методы оценки величин ΔH^0_{298} (стандартных энтальпий образования - СЭО) метастабильных конденсированных самоассоциатов ("малых" кластеров, в том числе бинарных) для отдельных элементов (Эл) системы:

$$СЭО(k{*}Эл_n)/СЭО(Эл_n) \approx СЭО(k{*}C_n)/СЭО(C_n), \qquad (1)$$

$$СЭО(k{*}Эл_n) \approx 5940.1 \cdot n \cdot E_B\,(k{*}Эл_n),\ Дж/моль, \qquad (2)$$

$$СЭО(k{*}Эл_n) \approx 5940.1 \cdot n \cdot E_B\,(k{*}C_n) \cdot ОЭО(Эл)/ОЭО(C),\ Дж/моль, \qquad (3)$$

где $k{*}Эл_n$ и $Эл_n$ – соответственно кластеры в конденсированном и летучем состояниях; $СЭО(k{*}C_n)$ и $СЭО(C_n)$ - ΔH^0_{298} кластеров углерода по данным [4, 5]; $E_B\,(k{*}Эл_n)$ – энергия в расчете на 1 атом (эВ/атом) системы из n атомов или средняя энергия связи между атомами в изолированном n- атомном кластере [6]; ОЭО (Эл) и ОЭО (С) – относительные электроотрицательности Эл и углерода по [7]. Применение (1) – (3) приводит к согласованным величинам СЭО $(k{*}Эл_n)$ для элементов I-IV групп Системы [2]. Исходные данные $E_B\,(k{*}Эл_n)$ взяты по данным молекулярной динамики (например, [8, 9]), $СЭО(Эл_n)$ – из БД АСТРА.BAS [10], $СЭО(k{*}C_n)$ и $СЭО(C_n)$ - из [4, 5].

К настоящему времени оценены СЭО для нескольких десятков конденсированных "малых" кластеров с числом атомов от 2 до 8 [1, 3], однако наиболее представительными являются сведения о бинарных кластерах (см. табл. 1), что дает возможность проанализировать зависимости СЭО кластеров в каждой из подгрупп Системы от различных физико-химических характеристик атомов, составляющих самоассоциаты. Литературных данных о систематических исследованиях подобного рода не обнаружено.

Целями настоящей работы являлись: - выявление закономерностей изменения СЭО бинарных кластеров из элементов IA, IIA и IIIB-VIB подгрупп Системы в зависимости от размеров атомов, размеров положительных ионов, величин первого потенциала ионизации (ППИ); - конструирование и проверка эмпирических уравнений для оценки величин СЭО бинарных кластеров.

2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для определения зависимостей СЭО(k∗Эл$_2$) = f($r_{ат.}$, $r_{+иона}$, ППИ) использованы приведенные значения $\Delta H^0_{298\,i}$, равные

$$\Psi_i = \Delta H^0_{298}\ (k{*}Эл_2)_i/N_i,\ кДж/(моль\cdot N_i), \qquad (4)$$

где N_i - номер i – того элемента в Системе, эквивалентный величине положительного заряда ядра атома i – того элемента Z_i. Предварительный анализ показал, что рациональнее использовать величину $\lg \Psi_i$ для определения численных зависимостей от $r_{ат.}(i)$, $r_{+ион}(i)$ и ППИ(i), т.е. при этом выявляются более простые математические уравнения. Исходные данные приведены в табл. 1. Сведения о СЭО кластеров взяты из [1-3] и для ряда элементов (k∗Ba_2, k∗P_2, k∗S_2) рассчитаны по (1) с использованием данных [10]. Характеристики атомов различных элементов ($r_{ат.}$, $r_{+ионов}$, ППИ) взяты по данным [11].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1-3 показаны результаты анализа данных табл. 1, т.е. численные значения $\lg \Psi_i$ = f($r_{ат.}$, $r_{+иона}$, ППИ)$_i$ для 25 изучаемых бинарных кластеров элементов каждой из подгрупп системы. Из рисунков можно сделать следующие общие заключения:

- во всех подгруппах наблюдаются зависимости $\lg \Psi_i$ от радиусов атомов, ионов и первых потенциалов ионизации (ППИ), причем с увеличением радиусов атомов и положительных ионов $У \equiv \lg \Psi$ уменьшается; с увеличением ППИ – увеличивается; с ростом номера элемента (или заряда ядра атома) наблюдается уменьшение величин У в подгруппе;

Таблица 1. Исходные данные для определения численных закономерностей изменения СЭО бинарных кластеров от радиусов атома, иона и первого потенциала ионизации

N элемента	Конденс. бинарный кластер	ΔH^0_{298}, kДж/моль	lg Ψ	$r_{атома.}$, Å	$r_{+ион}$, Å	1 потенц. ионизации атома, eВ
Подгруппы IA и IB						
3	Li_2	9.35	0.4937	1.55	0.68	5.390
11	Na_2	6.38	-0.2365	1.89	0.98	5.138
19	K_2	5.76	-0.5186	2.36	1.33	4.339
37	Rb_2	5.08	-0.8623	2.48	1.49	4.176
55	Cs_2	4.90	-1.0500	2.67	1.65	3.893
29	Cu_2	24.75	-0.069	1.28	0.93	7.726
Подгруппа IIA						
4	Be_2	27.24	0.8331	1.13	0.34	9.320
12	Mg_2	15.10	0.0998	1.60	0.74	7.640
20	Ca_2	15.78	-0.1029	1.97	1.04	6.111
38	Sr_2	14.30	-0.4244	2.15	1.20	5.692
56	Ba_2	16.05	-0.5435	2.21	1.38	5.210
Подгруппа IIIB						
5	B_2	38.55	0.8870	0.91	0.23	8.298
13	Al_2	21.58	0.2200	1.43	0.57	5.986
Подгруппа IVB						
6	C_2	38.30	0.805	0.77	0.15	11.261
14	Si_2	26.00	0.269	1.18	0.41	8.149
32	Ge_2	22.30	-0.1096	1.39	0.53	7.880
50	Sn_2	19.10	-0.3587	1.58	0.71	7.322
82	Pb_2	14.10	-0.6421	1.75	0.84	7.415
Подгруппа VB						
15	P_2	5.67	-0.4225	1.10	0.35	~10.5
33	As_2	8.80	-0.5735	1.21	0.47	9.810
51	Sb_2	10.875	-0.6710	1.41	0.62	8.640
83	Bi_2	10.14	-0.9130	1.46	0.74	7.237
Подгруппа VIB						
16	S_2	5.93	-0.4312	1.04	1.84	10.357
34	Se_2	6.65	-0.7087	1.16	1.98	9.750
52	Te_2	7.52	-0.8398	1.35	2.21	9.010

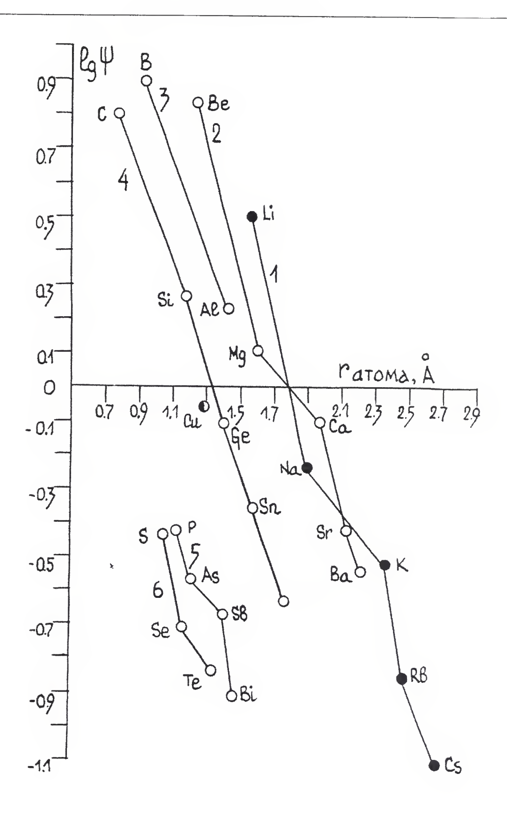


Рис. 1. Зависимости lg $\Psi = f(r_{ат.})$ для кластеров элементов IA, IIA, IIIB-VIB подгрупп системы (1-6). Названия элементов приведены на рисунке

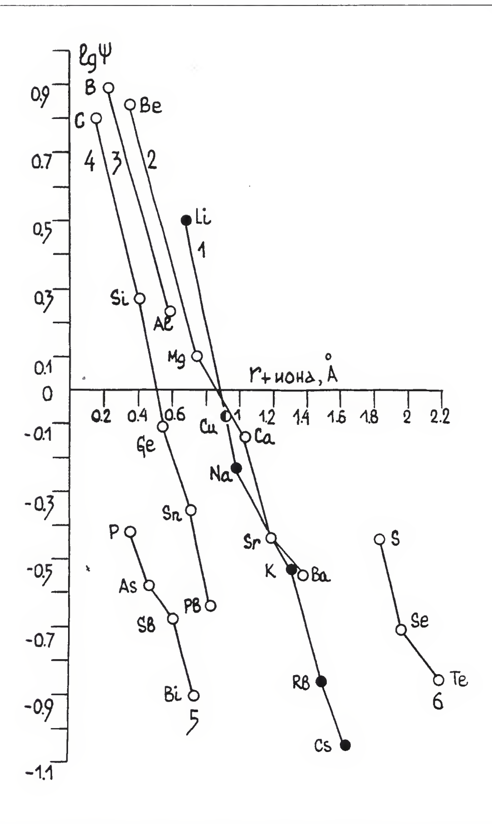


Рис. 2. Зависимости lg Ψ = f($r_{+ион.}$) для кластеров элементов IA, IIA, IIIB-VIB подгрупп системы (1-6). Названия элементов приведены на рисунке

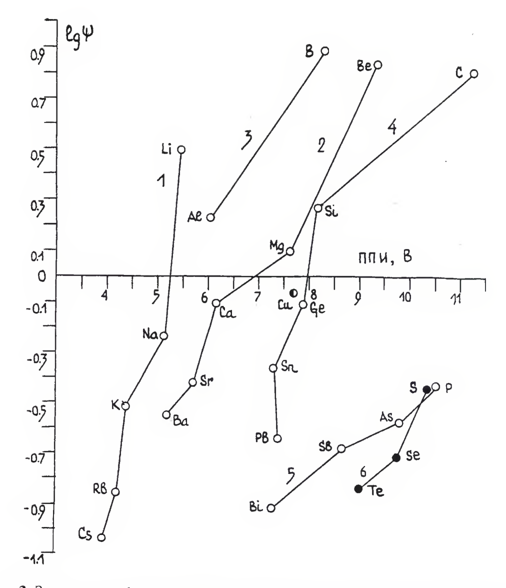


Рис. 3. Зависимости lg Ψ = f(ППИ.) для кластеров элементов IA, IIA, IIIB-VIB подгрупп системы (1-6). Названия элементов приведены на рисунке

- для кластеров элементов рассмотренных подгрупп, за исключением IVB подгруппы при x_i = ППИ$_i$, проявляются отчетливые тенденции к образованию простых линейных зависимостей У = f(x). Не исключено, что ППИ для элементов IVB подгруппы рассчитаны недостаточно корректно (в [11] ППИ этих элементов приняты по данным, опубликованным в 1974 г. [12]) и требуют уточнения;

- lg Ψ(k*Cu_2), т.е. элемента IB подгруппы, в зависимости от аргумента "согласуется" или может "включен" в число величин У для кластеров IVB подгруппы (x = $r_{ат}$ и x = ППИ) или IA подгруппы (x = $r_{иона}$). Поскольку для других элементов IB подгруппы Ag

и Au величины У неизвестны, то вопрос о "принадлежности" lg Ψ этого кластера к IA или IVB подгруппам остается открытым;

- для кластеров IIIB подгруппы известны только две величины lg Ψ (для B_2 и Al_2). Поэтому можно только указывать тенденции их изменения в зависимости от разных аргументов.

Для подгрупп IA, IIA, IVB-VIB, несмотря на ограниченное число точек (5, 5, 5, 4 и 3, соответственно), рассчитаны уравнения У = f(x), среднеквадратичные отклонения (S) и коэффициенты корреляции (r), а также средние отклонения расчетных СЭО от исходных (см. табл. 2).

Из табл. 2 видно, что наблюдаются удовлетворительные коэффициенты корреляции для всех линейных уравнений, за исключением полученных при x = ППИ для IA и IVB подгрупп. Расчетные значения СЭО отличаются от исходных в пределах ±7 ÷ ±22%. Совокупность полученных данных дает основания полагать, что выбранный путь (или идеология) построения численных уравнений с учетом N≡Z, $r_{ат.}$, $r_{+нонов}$ и ППИ является правомерным и может быть использован. Целесообразно в первую очередь для кластеров каждой группы использовать линейные зависимости У = f($r_{ат.}$ и $r_{+нона}$), поскольку, как уже отмечалось, величины первых потенциалов ионизации могут быть недостаточно корректными.

К сожалению, количество известных СЭО бинарных кластеров в подгруппе VIB не дает возможность считать зависимости У = f(x) в этой подгруппе статистически достоверными. Тем не менее, мы сочли необходимым оценить СЭО ($k*Po_2$) в этой подгруппе, а также СЭО ($k*Fr_2$) и СЭО ($k*Ra_2$) (IA и IIA подгруппы). Для этих кластеров ΔH^0_{298} (в кДж/моль) соответственно равны 4.98±1.2; 4.81±0.66 и 17.9±1.6.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для 25 бинарных метастабильных конденсированных кластеров IA, IIA, IVB-VIB подгрупп Системы впервые выполнен анализ зависимостей lg(СЭО/N) = f ($r_{ат.}$, $r_{+нон}$, ППИ) в каждой из подгрупп. Выявлены численные линейные уравнения У = f ($r_{ат.}$, $r_{+нон}$, ППИ), расчеты по которым во всех подгруппах описывают известные величины СЭО кластеров в пределах ±(7÷55.5)%, в то время как уравнения У = f ($r_{ат.}$, $r_{+ион}$) в пределах ±(7÷23)%. При анализе зависимостей У = f (ППИ) в IA и IVB подгруппах расхождение расчетных и известных величин СЭО составляет ±(35÷55.5)%. Высказано мнение, что для ряда элементов этих подгрупп величины ППИ нуждаются в уточнении.

С использованием полученных уравнений впервые оценены СЭО конденсированных кластеров Fr_2, Ra_2 и Po_2.

Представляется, что предложенная методология анализа может быть использована при систематическом исследовании других малых кластеров с числом атомов $n > 2$.

Таблица 2. Численные уравнения зависимостей lg Ψ = f($r_{ат.}$, $r_{+иона}$, ППИ), рассчитанные по данным табл. 1; s и r – среднеквадратичные отклонения и коэффициенты корреляции

x*	$У = \lg\Psi = \lg \frac{СЭО}{N}$ **	s	r	Отклонения величин СЭО расчетных от СЭО исходных, %
IA				
$r_{ат.}$	2.19784-1.21389·x	0.1182	0.9816	±22.9
$r_{+иона}$	1.29400-1.40604·x	0.1169	0.9800	±18.95
ППИ	-4.51862+0.89028·x	0.2263	0.9463	±35.4
IIA				
$r_{ат.}$	2.19784-1.21389·x	0.1182	0.9816	±15.5
$r_{+иона}$	1.29400-1.40604·x	0.1169	0.9800	±18.95
ППИ	-2.18750+0.31788·x	0.1235	0.9805	±18.56
IVB				
$r_{ат.}$	1.96872-1.48126·x	0.0353	0.9985	±16.4
$r_{+иона}$	1.09889-2.09502·x	0.0636	0.9952	±17
ППИ	-2.62092+0.31095·x	0.2847	0.8994	±55.5
ППИ	-17.31317+3.55559·x-0.17285·x^2	0.2064	0.9659	±36.3
VB				
$r_{ат.}$	0.81584-1.12806·x	0.095	0.9262	±20.1
$r_{+иона}$	-0.0022371-1.17938·x	0.0533	0.9774	±7.1
ППИ	-1.93306+0.14238·x	0.0371	0.9891	±6.3
VIB				
$r_{ат.}$	0.83238-1.26108·x	0.0966	0.9449	±12.3
$r_{+иона}$	1.45362-1.05150·x	0.0994	0.9416	±12.6
ППИ	-3.55988+0.29879·x	0.0761	0.9661	±9.7

* - $r_{атома}$ и $r_{+иона}$ в Å; ППИ – в еВ.

** - СЭО = ΔH^0_{298} в кДж/моль; N – номер элемента в Системе.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы исследований Президиума РАН "Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов"; РФФИ (код проекта N04-03-33109).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моисеев Г.К. Оценка термохимических свойств и термодинамических функций некоторых летучих и конденсированных кластеров щелочных металлов (ЩМ) //Расплавы, 2003. №4. С.59-84.
2. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Оценка стандартной энтальпии образования (СЭО) метастабильных "малых" самоассоциатов углерода и некоторых металлов //Доклады РАН, 2003. Т.392. №5. С.653-656.
3. Моисеев Г.К., Ильиных Н.И., Куликова Т.В., Ватолин Н.А. Термодинамические исследования в системе жидкий кремний-Ar с учетом существования кластеров Si_2 – Si_4 //Доклады РАН, 2004. Т.398. №4. С.498-501.
4. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Термодинамические свойства некоторых газообразных фуллеренов //ЖФХ, 2002. Т.76. №2. С.217-220.
5. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Оценка термодинамических свойств ряда конденсированных углеродных соединений //ЖФХ, 2002. Т.76. №3. С.424-428.
6. Елесин В.Ф., Дегтяренко Н.Н., Опёнов Л.А. Ансамбли метастабильных кластеров из элементов, не образующих конденсированного вещества в нормальных условиях //Инженерная физика, 2002. №3. С.2-35.
7. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. -М.: Высшая школа,1997.-527с.
8. Denesh Nehete, Vaishali Shax, Kanhere D.G. Ab initio molecular dynamics using density – based energy functional: application to ground – state geometry of some small clusters // Phys. Review B. 1996. V.53. №4. P.2128-2131.
9. Kohyama M., Takeda S. First-principles calculations of the self – interstitial cluster I_4 in Si //Phys. Review B. 1999. V.60. №11. P.8075-8080.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. Под ред. В.П. Глушко. -М.: Наука, 1978-1982.
11. Свойства элементов. Т. 1 и 2.Под ред. М.Е. Дрица. -М.: Металлургия, 1997.-432с.; -448с.
12. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник под ред. В.Н. Кондратьева.- М.: Наука, 1974.-351с.

SUMMARY. For 25 binary condensed clusters of IA, IIA and IIIB-VIB subgroups of Sistem the dependencies of known values ΔH^0_{298} from atoms , positive ion radious and first ionization potentials were investigated for elements of every subgroups. The empiric equations for estimation of ΔH^0_{298} values of binary clusters were constructed.

УДК 593.139

ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННЕЙ ДИНАМИКИ ТРЕХАТОМНЫХ КЛАСТЕРОВ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ МЕТОДОМ ВЫДЕЛЕНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ МОД ДВИЖЕНИЯ

А.А. РЫБАКОВ

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

АННОТАЦИЯ. В работе предлагается метод определения мод движения и эффективной размерности фазового пространства в задаче анализа внутренней динамики нелинейной многочастичной системы. Метод протестирован на модели гармонического осциллятора. Представлены результаты исследования внутренней динамики трехатомных кластеров благородных газов с помощью данного метода.

ВВЕДЕНИЕ

Малые кластеры благородных газов представляют собой слабосвязанные системы, взаимодействие между атомами, в которых носит Ван-дер-ваальсовый характер и хорошо описывается потенциалом Леннарда-Джонса [1]. Взаимодействие атомов в кластере характеризуется сильной нелинейностью, вызванной большой величиной отталкивания на малых расстояниях. В силу такой ангармоничности потенциала взаимодействия, даже в тримерах благородных газов возможно хаотическое движение, наблюдаемое даже при энергиях, незначительно превышающих значение энергии нулевых колебаний, при этом объем хаотической компоненты возрастает с ростом полной энергии системы.

В рамках классического подхода к описанию внутренней динамики малых кластеров используются следующие методы численного эксперимента: метод Монте-Карло и метод молекулярной динамики. Так, интересным явлением, обнаруженным с помощью этих методов, является квазиплавление и квазиотвердение в кластерах. Показано, что квазитвердая фаза характеризуется регулярным движением составляющих кластер частиц около положений равновесия, а квазижидкая — хаотическим движением.

Традиционно во многих работах изучается структура потенциальной энергии кластеров с разной степенью агрегации. Для многочастичных кластеров, состоящих из достаточно большого числа частиц, поверхность потенциальной энергии принадлежит многомерному пространству, и ее наглядное исследование затруднительно. Однако на-

хождение минимумов и седловых точек на этой поверхности представляет собой вполне осуществимую и уже решенную для многих конфигураций задачу даже для кластеров с достаточно большим числом частиц. Возможно также нахождение путей изомеризации кластера как энергетически наиболее выгодных переходов от одного минимума к другому через связывающее их седло [2].

Трехатомные кластеры атомов благородных газов имеют следующую поверхность потенциальной энергии: существуют глобальный минимум, соответствующий конфигурации равностороннего треугольника, и три седловых точки, соответствующие линейным конфигурациям, различающимся перестановкой частиц [3]. Особенностью трехатомных кластеров является то, что переход между различными треугольными конфигурациями может быть осуществлен как с переходом через линейную конфигурацию, так и простым поворотом без прохождения линейной конфигурации.

Большинство теоретических работ по исследованию внутренней динамики кластеров выполнено для невращающихся систем. Однако, для моделей, описывающих внутреннюю динамику кластеров благородных газов, наряду с полной энергией системы, угловой момент также является интегралом движения. Вращение кластеров является нежестким, и оказывает существенное влияние на их внутреннюю динамику. Так, движение кластеров с нулевым угловым моментом стохастично при любых начальных условиях и, видимо, эргодично – существует только одна стохастическая компонента, заполняющая всю энергетическую поверхность. При учете даже небольшого вращения ситуация меняется – в фазовом пространстве появляются области регулярного движения. [4,5] Установлено, что зависимость доли регулярных траекторий от значения углового момента носит немонотонный характер. Влиянию направления суммарного углового момента на характер движения атомов в кластере посвящена работа [3]. Выявлены качественные и количественные различия в зависимостях максимального показателя Ляпунова от направлений вектора углового момента.

1. ПОНЯТИЕ О МЕТОДЕ ВЫДЕЛЕНИЯ МОД И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОЙ РАЗМЕРНОСТИ

Для описания внутренней динамики трехатомного кластера с наложенным условием отсутствия поступательного движения необходимо двенадцать координат (шесть координат и шесть импульсов). При такой размерности фазового пространства достаточно трудно выявить особенности внутренней динамики системы. Для решения этой проблемы в данной работе предлагается использовать разложение движения системы в n-мерном фазовом пространстве на ортогональные составляющие, которые мы будем называть *модами движения*, обладающие экстремальными свойствами: суперпозиция из m мод наиболее точно аппроксимирует заданные особенности эволюции системы среди всех m-мерных составляющих фазовой траектории, $m=1,2,\ldots,n$. Для многих встречаю-

щихся на практике динамических систем их фазовая траектория в многомерном фазовом пространстве располагается в пространстве меньшего числа координат. Предлагаемая методика позволяет построение такой системы координат, упорядоченной по вкладу в эволюцию системы, что при отбрасывании *n-m* координат мы всегда получаем наиболее точную аппроксимацию исходных координат.

Эволюция изучаемых в работе систем будет рассматриваться в дискретные моменты времени $t_1,...,t_N \in [0,T)$, $N \geq n$; в этом случае фазовая траектория задается в виде матрицы $\hat{\mathbf{q}}_{ij}= q_i(t_j), i=1,...,n, j=1,...,N$ размера $n \times N$, n - число степеней свободы, которую будем называть *траекторной матрицей* динамической системы и обозначать $\hat{\mathbf{q}}$. Решением поставленной выше задачи будет система координат, получаемая в результате *сингулярного разложения* траекторной матрицы [6]. По теореме о сингулярном разложении, любая матрица вида $Q\hat{\mathbf{q}}$ может быть записана в виде

$$\{Q\hat{\mathbf{q}}\}_{ij} = \sum_{k=1}^{n} \lambda_k \{e_k\}_i \{g_k\}_j,\ i=1,...,n,\ j=1,...,N \qquad (1)$$

где числа $\lambda_1,...,\lambda_N$, $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq ... \geq \lambda_n \geq 0$ называются *сингулярными числами* матрицы $Q\hat{\mathbf{q}}$, а ортонормированные наборы векторов $\mathbf{e}_k$ и $\mathbf{g}_k$, $k=1,...,n$ называются *сингулярными базисами*. При этом вектор $\mathbf{e}_k$ задает “направление” k-ой моды движения, точнее, направления и относительную амплитуду движения составляющих кластер частиц, а произведение $\lambda_k \{g_k\}_j$ - амплитуду, зависящую от времени t_j, $j=1,...,N$, то есть передает динамику k-ой моды.

Величина

$$\eta_Q(k) = \frac{\lambda_k^2}{\sum_{k=1}^{n} \lambda_k^2} \qquad (2)$$

задает вклад k-ой моды в аппроксимацию матрицы $Q\hat{\mathbf{q}}$ на интервале $[0,T)$. Если сумма вкладов первых m мод достаточно велика, то мы можем пренебречь вкладом остальных мод и, таким образом, выделить подпространство размерности $m \leq n$, наилучшим образом аппроксимирующим исходное пространство. При этом зависимость размерности подпространства m от точности приближения мы будем называть эффективной размерностью фазовой траектории.

Так как разложение справедливо не только для исходной матрицы $\hat{q}$, но и для любой матрицы вида $Q\hat{q}$, мы можем раздельно рассматривать преобразования координатного и импульсного пространства, задавая оператор Q, как оператор, оставляющий от траекторной матрицы только координационную или только импульсную часть.

Рассматривая координатное пространство, отметим, что средний по времени квадрат нормы вектора $Q\bar{q}$ характеризует средний размер области пространства, где происходит движение материальной точки. В наибольшей степени эта область вытянута вдоль вектора $\mathbf{e}_1$, соответствующего первой моде в нашем разложении, проекция на который вектора $Q\bar{q}$ в среднем по времени имеет наибольший квадрат нормы. Аналогично, двумерная плоскость e_1e_2, проекция $Q\bar{q}$, на которую в среднем по времени имеет максимальный квадрат нормы, описывает ориентацию этой области в двух направлениях. Проекция "пространственной" части фазовой траектории, на эту плоскость дает двумерное описание координатного пространства.

Если мы будем рассматривать часть траекторной матрицы, содержащую импульсы составляющих кластер частиц, мы сможем выделить направления в фазовом пространстве, в которых сосредоточена большая часть кинетической энергии системы. Здесь важно отметить то, что сумма $\sum_{k=1}^{9}\lambda_k^2$ квадратов сингулярных чисел равна среднему по времени значению кинетической энергии системы, а квадраты соответствующих сингулярных чисел λ_i^2 - долям средней кинетической энергии в каждой из мод. Проекция фазового пространства на две первые моды с максимальной точностью дает двумерное описание пространства импульсов.

2. АПРОБАЦИЯ МЕТОДА ВЫДЕЛЕНИЯ МОД И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОЙ РАЗМЕРНОСТИ

В качестве модельной задачи для апробации метода сингулярного разложения траекторных матриц рассмотрим модель трехмерного гармонического осциллятора.

Уравнение движения материальной точки во внешнем центральном поле записывается в следующем виде [7]:

$$\ddot{\vec{r}} = -\frac{\partial U}{\partial r}\cdot\frac{\vec{r}}{r} \qquad (3)$$

Простейшее (гармоническое) приближение для $U(r)$ будет следующим:

$$U(r) = \frac{r^2}{2} \qquad (4)$$

Отсюда получаем, что, положив частоты колебаний в направлениях всех трех осей равными единице, движение описывается следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} \ddot{x} = -x \\ \ddot{y} = -y \\ \ddot{z} = -z \end{cases} \qquad (5)$$

Было произведено численное интегрирование системы уравнений (5) следующих, произвольно выбранных начальных условиях: $x_0 = 0.25,\ y_0 = 0.5,\ z_0 = 0.75;$ $v_{x0} = -1,\ v_{y0} = 0,\ v_{z0} = -1$.

После выделения мод в импульсном пространстве были получены следующие результаты:

1. Подтверждено, что полусумма квадратов сингулярных чисел равна средней по времени кинетической энергии системы (квадраты сингулярных чисел имеют значения $1.302 \cdot 10^3$, 195.254, $-9.971 \cdot 10^{-14}$ соответственно).
2. Экстремумы кинетической энергии системы совпадают с экстремумами квадратов преобразованных координат (рис. 1). Экстремумы зависимостей исходных координат от времени не совпадают с экстремумами зависимости кинетической энергии от времени (рис. 1).

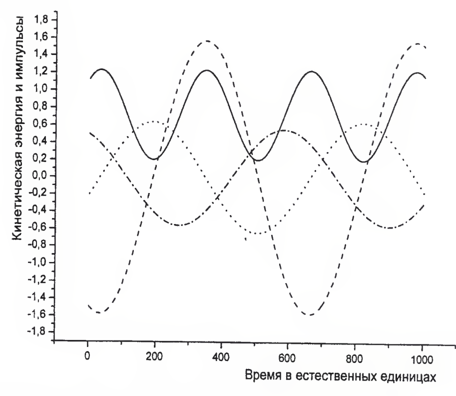


Рис.1. Кинетическая энергия, импульс и проекции импульсного подпространства на первые две моды.

■ – кинетическая энергия, --- – проекция на первую моду, ··· – проекция на вторую моду, - · - – проекция импульса на одну из осей

3. В рассматриваемой системе вся кинетическая энергия полностью сконцентрирована в двух направлениях. Вклад координаты, соответствующей третьему сингулярному числу, практически равен нулю. Это хорошо согласуется с тем, что траектория движения частицы в центральном поле лежит целиком в плоскости, перпендикулярной вектору углового момента.
4. Две первые оси нового базиса образуют плоскость, полностью совпадающую с плоскостью движения частицы. Преобразованные координаты совпадают с импульсами в системе координат, в которой плоскость $v_x - v_y$ совпадает с плоскостью, в которой лежат импульсы частицы.

3. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВЫДЕЛЕНИЯ МОД И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОЙ РАЗМЕРНОСТИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИКИ ТРЕХАТОМНОГО КЛАСТЕРА

Кластер из трех одинаковых атомов благородного газа рассматривается как связанное или долгоживущее квазисвязанное состояние системы с гамильтонианом

$$H = \sum_{i=1}^{3} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + \sum_{i<j}^{3} \mathrm{U}(r_{ij}), \qquad (6)$$

где $r_{ij} = \left|\vec{q}_i - \vec{q}_j\right|$, $\vec{p}_i$ и $\vec{q}_i$ - векторы импульса и координаты i -го атома, m – его масса.

Принимая во внимание только попарное взаимодействие между атомами в кластере, для численного описания выбирается модельный потенциал, хорошо описывающий ван-дер-ваальсовые взаимодействия — потенциал Леннарда-Джонса

$$\mathrm{U}(r_{ij}) = 4 \cdot U_0 \cdot \left[\left(\frac{\alpha}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\alpha}{r_{ij}} \right)^{6} \right], \qquad (7)$$

где U_0 - глубина потенциальной ямы и α - характерная ширина, соответствующая положению нуля потенциала. Значения глубины потенциальной ямы и ее характерной ширины для различных атомов хорошо известны. Далее мы будем пользоваться естественной системой единиц, в которой масштабами служат m , U_0 и α. Для кластеров, состоящих их молекул аргона, $m = 39.945$ *а.е.м.* $U_0 = 99.55\,см^{-1}$ и $\alpha = 3.757/2^{1/6}\,\mathring{A}$. Выраженная в естественных единицах постоянная Планка $\tilde{\hbar} = \frac{\hbar}{\sqrt{mU_0^2\alpha^2}}$ достаточно мала:

$\tilde{\hbar} = 2.93 \cdot 10^{-2}$, $1.55 \cdot 10^{-2}$ и $9.9 \cdot 10^{-3}$ для аргона, криптона и ксенона соответственно. Малая величина $\tilde{\hbar}$ может оправдывать классический подход к рассмотрению динамики кластеров [4].

Основное состояние кластера с энергией $E = -3$ и нулевым угловым моментом соответствует неподвижным атомам, размещенным в вершинах равностороннего треугольника с длиной стороны $\alpha' = \alpha\sqrt[6]{2}$. Движение системы в состоянии с максимальным для данной энергии угловым моментом M_{max} представляет собой вращение вокруг центра симметрии равностороннего треугольника, лежащего в плоскости, перпендикулярной вектору углового момента.

Структура фазового пространства кластера исследовалась методом молекулярной динамики. Схема численного интегрирования уравнений движения модели детально описана в [4]. Время расчета траектории составляло 2500 естественных единиц времени. Начальные условия при заданных полной энергии и суммарном угловом моменте выбирались случайным образом. Отобранные для исследования траектории относятся к областям хаотического и регулярного движения кластера. При этом для определения типа движения (регулярного или хаотического) для каждой траектории вычислялся максимальный показатель Ляпунова по схеме Бенеттина – Галгани – Стрелсина, описанной в [8].

Рассмотрим результаты, полученные для трехатомных кластеров с помощью изложенной выше методики.

Сингулярное разложение пространственной части траекторной матрицы позволяет отметить следующее:

а) Для невращающегося кластера эффективная размерность регулярной компоненты значительно меньше, чем хаотической. Регулярное движение атомов кластера может быть аппроксимировано 2-мя модами с погрешностью в 2-3 % (рис.2).

б) Для кластера с высоким угловым моментом ($M = 0.8\,M_{max}$) эффективные размерности регулярной и хаотической компонент практически совпадают и движение системы можно аппроксимировать двумя модами с погрешностью в 5-7 % (рис.2).

Сингулярное разложение импульсной части траекторной матрицы позволяет отметить следующее:

а) в случае нулевого углового момента и регулярного движения вся кинетическая энергия с точностью 5-7% сконцентрирована в трех направлениях. Хаотическое движение системы характеризуется большим числом мод, необходимых для описания кинетической энергии системы с той же точностью (рис.3).

б) при большом угловом моменте ($M = 0.8\,M_{max}$) кинетическая энергия атомов в кластере сконцентрирована, в основном, в двух модах как для регулярной, так и для хаотической компонент. Погрешность такого двумерного приближения составляет 12-15% (рис.3).

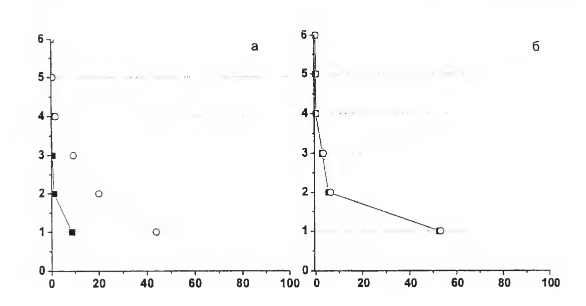


Рис. 2. Эффективная размерность координатного подпространства в зависимости от относительной погрешности аппроксимации. Полная энергия –2.5. а – невращающийся кластер, б – относительный угловой момент M=0.8$M_{\max}$. ■ - регулярное движение; ○ - хаотическое движение

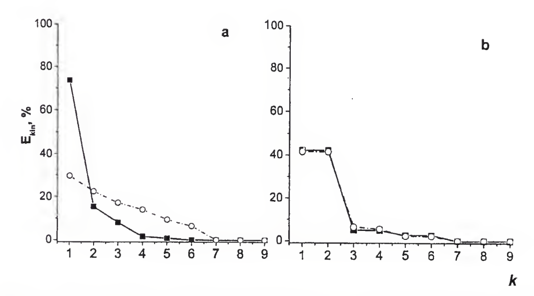


Рис. 3. Распределения кинетической энергии по модам импульсного подпространства. Полная энергия –2.5. а – невращающийся кластер, б – относительный угловой момент M=0.8$M_{\max}$. ■ - регулярное движение; ○ - хаотическое движение

в) для невращающегося кластера двумерные проекции траекторий на направления, характеризуемые наибольшей кинетической энергией атомов в кластере, значительно различаются для регулярного и хаотического движений: при регулярном движении существуют ограничения на взаимные направления импульсов атомов кластера (рис.4).

г) для кластера с большим значением углового момента кластера двумерные проекции траекторий на направления, характеризуемые наибольшей кинетической энергией атомов в кластере, практически совпадают, и имеют вид окружностей (рис.5).

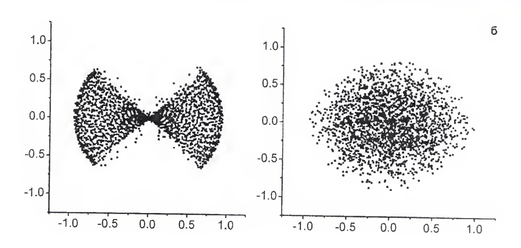


Рис.4. Проекция импульсного подпространства на плоскость **e**$_1$-**e**$_2$. Полная энергия –2.5, невращающийся кластер. а – регулярная траектория, б – хаотическая траектория

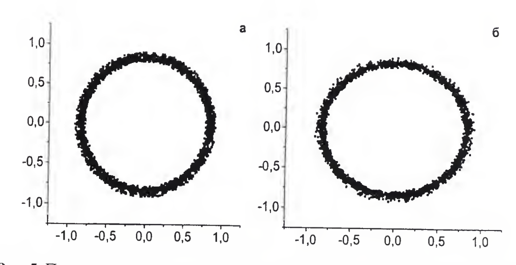


Рис. 5. Проекция импульсного подпространства на плоскость **e**$_1$-**e**$_2$. Полная энергия –2.5, относительный угловой момент $0.8M_{max}$. а – регулярная траектория, б – хаотическая траектория

Известно, что, помимо ангармоничности потенциала взаимодействия, еще одним источником хаоса является кинетическая энергия, сосредоточенная в колебательных степенях свободы. Так как кинетическая энергия состоит из колебательной и вращательной, то представляет интерес выявление различий поведения регулярной и хаотической компонент с ростом углового момента системы. Общепринятой точкой зрения здесь является то, что наличие вращения регуляризует динамику [9]. Однако, нами было установлено, что существует немонотонный переход от движения с нулевым угловым моментом к движению с большим угловым моментом. Это можно объяснить тем, что с ростом углового момента сначала число мод увеличивается, так как увеличивается и средняя кинетическая энергия, а затем эффективное число мод стремится к двум, так как наибольшая часть кинетической энергии сосредоточена во вращении. Такой вывод основывается на зависимостях погрешности в кинетической энергии при аппроксимации эволюции системы двумя модами от величины углового момента (рис.6).

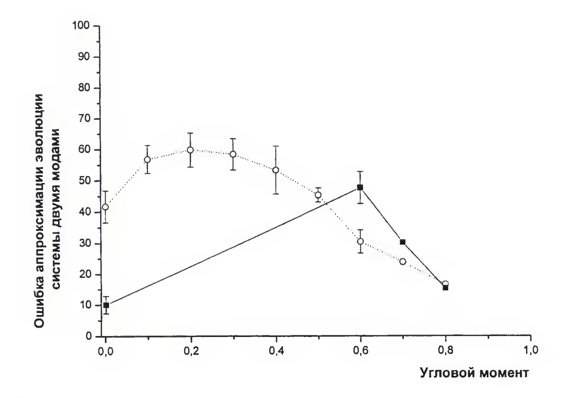


Рис. 6. Зависимость ошибки аппроксимации эволюции системы двумя модами в зависимости от величины относительного углового момента. Полная энергия кластера –2.5. ■ - регулярное движение; ○ - хаотическое движение

ВЫВОДЫ

Как показали исследования внутренней динамики трехатомного кластера аргона, выделение главных мод движения позволяет дать детальное описание поведения достаточно сложных нелинейных динамических систем. Было показано, что нелинейная динамика слабосвязанной системы может быть с хорошей точностью описана небольшим числом мод. С помощью методики выделения мод движения обнаружены некоторые новые особенности внутренней динамики кластера, приближающие нас к пониманию природы хаоса и влиянию нежесткого вращения на внутреннюю динамику.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aziz R.A. Interatomic potentials for rare gasses: pure and mixed interaction // in Inert Gases, ed. by M. Klein. Berlin: Springer. 1984, ch.2.
2. Berry S.R. Many-dimentional potential surfaces: what they imply and how to think about them // I.J. of Quant. Chem., 1996. V. 58, 657-670.
3. Yurtsever E. Angular-momentum-driven chaos in small clusters // Phys. Rev. A, 1998. V.58, p. 377-382.
4. Белега Е.Д., Елютин П.В., Трубников Д.Н., Швилкина Л.Б. Структура фазового пространства вращающихся тримеров благородных газов // ДАН, 1997. Т. 355, № 6. С.750-753.
5. Belega E. D., Trubnikov D. N. and Lohr L. L. The effect of rotation on the internal dynamics and phase space structure of rare gas trimers // Phys. Rev. A, 63, 043203 (2001).
6. Логинов Н.В. Сингулярное разложение матриц // М.: Изд. МГАПИ, 1995.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика // М.: Наука, 1973.
8. Benettin G., Galgani L., Strelcyn J.M. Kolmogorov entropy and numerical experiments // Phys. Rev. A, 1976. V.14, №6, pp. 2338-2345.
9. Yurtsever E., Elmaci N. Chaotic behavior of triatomic clusters // Phys. Rev. A, 1997. V.55, №1, pp. 538-542.

SUMMARY. The method based on the notions of modes of motion and the effective dimension of a phase trajectory is proposed in this work for the problem of analysis of the internal dynamics of nonlinear many-particle systems. The method is tested on the model of harmonic oscillator. The results of application these methods to the analysis of internal dynamics of triatomic clusters of rare gases are presented in this work.

УДК 541.11

О МЕТАСТАБИЛЬНЫХ МАЛЫХ КЛАСТЕРАХ В ЖИДКОМ ЖЕЛЕЗЕ

Г.К. МОИСЕЕВ

Российская академия наук, Уральское отделение, ГУ Институт металлургии, Екатеринбург, Россия

АННОТАЦИЯ. Рассчитаны термодинамические свойства и функции метастабильного конденсированного кластера Fe_2 (k*Fe_2)и оценены ΔH^0_{298} для k*Fe_3 и k*Fe_4. С использованием методологии термодинамического моделирования (ТМ) определен состав жидкого железа при $P = 10^5$ Па и T = 1900-3100 К с учетом атомов (k*Fe_1) и кластера k*Fe_2; оценены содержания k*Fe_3 и k*Fe_4.

1. ВВЕДЕНИЕ

Из обзора [1] следует, что при 298-3145 К в газовой фазе над железом образование кластеров не наблюдается. Термохимические характеристики летучих и конденсированных метастабильных кластеров железа в доступной литературе отсутствуют. Складывается впечатление, что существование малых кластеров железа маловероятно. Для проверки этого предположения целесообразно использовать данные работы [2], где для кластеров k*Fe_{2-4} методами молекулярной динамики с использованием различных представлений о структуре частиц рассчитаны энергии связи в кластерах (D, кДж/моль) (см. табл. 1) .

Цели настоящей работы были следующими: - рассчитать термодинамические характеристики конденсированного кластера Fe_2, - выполнить равновесные компьютерные эксперименты с использованием данных об атомах (k*Fe_1) и кластера k*Fe_2 по определению состава расплава железа в широком интервале температур и оценить содержание в расплаве k*Fe_3 и k*Fe_4.

Таблица 1. Энергии связей атомов кластеров (D) и оценочные величины ΔH^0_{298} кластеров железа

Связи в кластерах	Энергии связи (D), кДж/моль, [2]	Оценка ΔH^0_{298}, кДж/моль
Fe - Fe	189	~ 189 (k*Fe_2)
Fe – Fe	192	~ 253 (k*Fe_3)
Fe - Fe	248	~ 315 (k*Fe_4)

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для оценки ΔH^0_{298} (СЭО) кластеров использовали величины D из табл. 1. При этом считали, что СЭО ($k*Fe_2$) = D (Fe-Fe), поскольку СЭО в этом случае тождественна энергии связи между атомами в расчете на 1 моль. Для $k*Fe_3$ и $k*Fe_4$ использовали соотношения

$$\text{СЭО}\ (k*Fe_3) \approx \text{СЭО}\ (k*Fe_2) + 0.333[D(Fe\text{-}Fe)]\ \text{и} \quad (1)$$

$$\text{СЭО}\ (k*Fe_4) \approx \text{СЭО}\ (k*Fe_3) + 0.25[D(Fe\text{-}Fe)], \quad (2)$$

где численные коэффициенты 0.333 и 0.25 отражают доли, приходящиеся на связи Fe-Fe в каждом из кластеров. Результаты оценки СЭО ($k*Fe_n$) приведены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что для образования кластеров требуется большая энергия, значительно превышающая величины СЭО ($k*Me_{2\text{-}5}$), рассчитанные для метастабильных кластеров $Li_{2\text{-}5}$, Cu_2, Be_2, Mg_2, Ca_2, Sr_2, Ba_2, Al_2, Si_2, Si_2, Ge_2, Sn_2, Pb_2 [3], т.е. в среднем СЭО ($k*Fe_{2\text{-}4}$) больше в ~ 10-15 раз. Поэтому для количественной оценки состава модельного расплава железа, кроме атомов, был выбран кластер $k*Fe_2$ с наименьшей величиной СЭО.

Рассчитанные по методам [4, 5] термохимические характеристики $k*Fe_2$ приведены в табл. 2 вместе с температурной зависимостью приведенной энергии Гиббса.

Компьютерные эксперименты выполнены с использованием методологии термодинамического моделирования (ТМ), пакета АСТРА.4 с БД АСТРА.BAS [6] при 1900-3200 К с шагом 10-100° и $P = 10^5$Па. Модельный расплав железа содержал атомы и кластеры Fe_2, газовая фаза - Ar, Fe, Fe^{+1} и е – газ.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание кластера в модельном расплаве железа по данным ТМ показано на рис. Из него видно, что с ростом температуры от 1900 К до 3100 К мол. % [$k*Fe_2$] изменяется от $3.12\cdot10^{-4}$ до 0.026, т. е. содержание метастабильной частицы увеличивается, как это было ранее установлено для конденсированных кластеров в расплавах щелочных металлов [7], кремния [8], алюминия [9] и меди [10]. Исходя из логичного предположения, основанного на данных [7-10], что при одинаковых температурах $x[(k*Fe_n)]$ будет обратно пропорционально величинам СЭО ($k*Fe_n$) (см. табл. 1), оценены содержания кластеров Fe_3 и Fe_4 при 1900 и 3100 К:

	$x[k*Fe_3]$, мол. %	$x[k*Fe_4]$, мол. %
1900 К	$\sim 2.3\cdot10^{-4}$	$\sim 7.3\cdot10^{-4}$
3100 К	~ 0.019	~ 0.016.

Таблица 2. Расчетные термохимические свойства $k{*}Fe_2$

Кластер	ΔH^0_{298}, кДж/моль	S^0_{298}, Дж/(К·моль)	$H^0_{298}-H^0_0$, кДж/моль	$T_{пл}$, К	$\Delta H_{пл}$, кДж/моль	$C_p=a+b\cdot10^{-3}\cdot T$, Дж/(К·моль)		C_P при $T\geq T_{пл}$, Дж/(К·моль)
						a	b	
$k{*}Fe_2$	189	54.64	9.012	1809	27.6	43.872	26.6	92

Температурная зависимость приведенной энергии Гиббса

Кластер	Интервал, К	$\Phi^* = \varphi_1 + \varphi_2\cdot\ln x + \varphi_3\cdot x^{-2} + \varphi_4\cdot x^{-1} + \varphi_5\cdot x + \varphi_6\cdot x^2 + \varphi_7\cdot x^3$, Дж/(К·моль)						
		φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7
$k{*}Fe_2$	298-1809	156.974	43.872	0	0.544295	133	0	0
	1809-6000	254.514	92.0001	0	2.11805	0	0	0

$x=T\cdot10^{-4}$, К

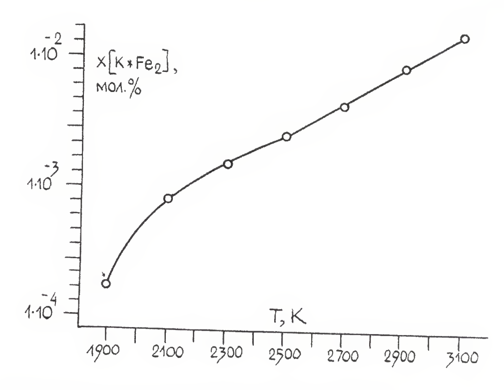


Рис. Содержание [k*Fe_2] в жидком железе по данным ТМ

С учетом этих оценок можно считать, что расплав железа содержит даже при 3100 К ≥ 99.95 мол. % атомов, т. е. практически является моноатомным. Это приводит в результате испарения к моноатомному составу газовой фазы над расплавом железа, что хорошо согласуется с данными экспериментальных исследований [1].

Для модельного расплава железа рассчитаны Т и ΔН кипения по методу, приведенному в [6]. Эти характеристики согласуются с известной экспериментальной информацией:

	по ТМ	по [11]
$T_{кип}$, К	~ 3130	3143
$\Delta H_{кип}$, кДж/моль	~ 351	350

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования показано, что содержание конденсированных малых кластеров Fe_2, Fe_3 и Fe_4 в жидком железе в температурном интервале существования жидкой фазы не превышает 0.05 мол. %. Поэтому можно считать, что расплавы железа практически состоят из атомов. Полученные данные согласуются с известными экспериментальными наблюдениями.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН "Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов"; РФФИ (проект № 04-03-33109).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казенас Е.К., Астахова Г.К. К вопросу о давлении паров металлов // Металлы. 1997. №2. С.18-33.
2. Chretten S., Salahub D. Kohn-Sham density-fuctional study of low-lying states of the iron clusters $Fe_n^-/Fe_n/Fe_n^+$ (n = 1-4) // Physical Rewiew B. 2002. V.66. P/(155425-1-12).
3. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Оценка стандартной энтальпии образования (СЭО) метастабильных конденсированных "малых" самоассоциатов углерода и некоторых металлов // Доклады РАН, 2003. Т.392. №5. С.653-656.
4. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN). –Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 1997. –230с.
5. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Некоторые закономерности изменения и методы расчета термохимических свойств неорганических соединений. -Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 2001. –135с.
6. Моисеев Г.К., Вяткин Г.П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах. - Челябинск: Изд. ЮУрГУ. 1999. –256с.
7. Моисеев Г.К. Термодинамические исследования расплавов лития, калия и цезия с учетом "малых" кластеров. // Хим. физика и мезоскопия, 2003. Т.5. №1. С.29-42.
8. Моисеев Г.К., Ильиных Н.И., Куликова Т.В. Термодинамические исследования в системе Si – Ar. // Доклады РАН, 2004. В печати.
9. Моисеев Г.К., Ильиных Н.И., Куликова Т.В. Оценка термодинамических свойств метастабильных кластеров Al_2, AlSi, Al_4Si_4; изучение расплавов Al с учетом кластеров Al_2 // Изв. Челябинского центра, 2004. В печати.
10. Моисеев Г.К. Метастабильные самоассоциаты (малые кластеры) в системе медь+аргон. // Хим. Физика и мезоскопия, 2004. В печати.
11. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. –Л.: Химия, 1978. -392с.

SUMMARY. Thermodynamic properties for metastable condensed cluster Fe_2 were calculated; the . ΔH^0_{298} – values for Fe_3 and Fe_4 were estimated. With the use of thermodynamic simulation methodology the composition of liquid iron at $P=10^5$Pa and T = 1900-3100 K were determined taken into accound the atoms and Fe_2 cluster. The contents of clusters Fe_3 and Fe_4 were estimated also.

УДК 622.273.2

БЕСЦЕМЕНТНАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ЗАКЛАДКИ ВЫРАБОТАННЫХ ПРОСТРАНСТВ НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Т. А. ПЛЕХАНОВА

Ижевский государственный технический университет, Ижевск, Россия
E-mail: plech@udm.net

АННОТАЦИЯ. Для закладки выработанных пространств комбинатом «Норильский Никель» используются составы на основе портландцемента с добавлением местного техногенного отхода – ангидрита. Эти закладочные смеси отличаются высокой стоимостью и низкой долговечностью. В этой работе рассматривается замена портландцемента на каустический магнезит. Составы на основе каустического магнезита имеют более высокие прочностные характеристики и являются более устойчивыми к сульфатной коррозии. Закладочные смеси на основе магнезиального вяжущего позволяют максимально использовать техногенные отходы предприятия такие как ангидрит, металлургические шлаки и карфосидерит, что снижает не только стоимость закладочных смесей, но и снижает экологическую нагрузку на регион.

1. ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени из недр земли извлекается до 15 млрд. т горной породы в год, из которой в хозяйственный оборот вовлекается только 5 млрд. т, остальные две трети остаются в отвалах [1]. Необходима перестройка традиционных технологических процессов и методов, которая приведет к созданию и внедрению производств с высокими технико-экономическими показателями, исключающих накопление техногенных материалов и снижения уровня антропогенного воздействия на окружающую среду.

К составам, изготовленным на основе техногенного сырья, предъявляется спектр повышенных требований, которые должны обеспечивать долговечность и безопасность материалов. Для решения этой проблемы необходимо установление оптимальных интервалов соотношений компонентов, важных для обеспечения технологических аспектов приготовления, транспортировки и получения требуемых физико-механических характеристик и свойств материалов. При этом техногенные материалы должны исключать вторичные процессы, приводящие к деструкции затвердевшего материала.

Десятки лет металлургическая и химическая промышленность в г. Норильске наряду с полезной продукцией вырабатывают техногенные материалы, включающие металлургические шлаки и шламы гальванических производств, вскрышные породы, такие как ангидрит, каустический магнезит. Одновременно при разработке полезных ископаемых образуются выработанные пространства, которые требуют заполнения закладочными смесями. Производство закладочных работ призвано обеспечить безопасную и эффективную эксплуатацию месторождения и предотвратить самопроизвольное обрушение налегающих толщ и земной поверхности. Закладка выработанного пространства является неотъемлемой технологической операцией в общем процессе добычи руды в горно-металлургической компании «Норильский никель».

Для закладки выработанных пространств в настоящее время компанией «Норильский никель» используется в качестве вяжущего портландцемент. Несмотря на низкие требуемые прочностные характеристики закладочных смесей, идет большой расход цемента для обеспечения требуемых реологических свойств. Существующая технологическая схема приготовления закладочной смеси приведена на рис. 1.

Закладочная смесь транспортируется в выработанное пространство по закладочным трубопроводам в самотечном режиме. Как видно из технологической схемы в существующем составе присутствуют портландцемент и ангидрит, которые согласно [2] способствуют образованию эттрингита. В качестве наполнителя закладочной смеси используются шлаки – гранулированные отходы металлургического производства. Необходимо отметить, что в шлаках, используемых для приготовления закладочных смесей, присутствуют сернистые соединения железа (табл. 2). В работе [3] отмечается, что при наличии этих соединений железа в техногенных отходах вследствие протекающих химических реакций образуются гипс, который в сочетании с портландцементом также приводит к образованию эттрингита. Известно [4], что эттрингит, образующийся в затвердевшем цементном камне, создает внутренние напряжения и нарушает целостность в композиционном материале.

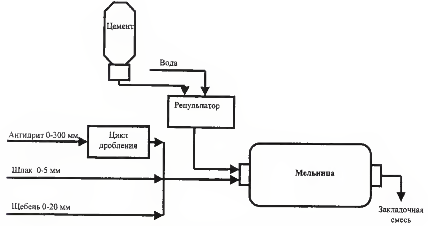


Рис. 1. Технологическая схема производства закладочных смесей

Таким образом, замена портландцемента на другой вид вяжущего целесообразна не только с экономической точки зрения, но и для исключения деструктивных процессов при эксплуатации затвердевшей закладочной смеси.

Учитывая необходимость устранения из состава закладочной смеси портландцемента, была разработана смесь, включающая в качестве связующей матрицы ангидрит и каустический магнезит промышленного производства. Необходимость введения каустического магнезита в состав связующей матрицы основана на выводах, сделанных в работе [5]. Автор этой работы показал, что в такой композиции достигается обеспечение аморфной структуры новообразований, которые на этапе транспортировки закладочной смеси улучшают реологические свойства закладочной смеси, а при затвердевании, как установлено в работе [6], способны подвергаться структурированию, обеспечивая повышенные механические характеристики твердеющей композиции.

С целью исключения усадочных явлений при твердении закладочной смеси в бетонную смесь, используемую для закладки выработанных пространств, вводился гранулированный шлак. Затворение смеси производилось раствором хлорида магния. В качестве структурирующей добавки использовался карфосидерит. Для улучшения пластичности бетонной смеси применялся суперпластификатор С-3.

2. МАТЕРИАЛЫ

Для приготовления закладочных смесей использовались составляющие, обеспечивающие вяжущие свойства – ангидритовая порода Горозубовского месторождения (табл. 1) и каустический магнезит. В качестве заполнителя применялись шлаки (табл. 2), которые измельчались в мельнице при совместном помоле с другими компонентами. Для затворения закладочной смеси использовался раствор бишофита с плотностью 1,16 г/см^3.

Таблица 1. Химический состав ангидритовой породы

Содержание оксидов элементов, %						
H_2O	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3
1,08	6,32	1,78	1,35	35,42	2,97	45,25

Минералогический состав ангидритовой породы, %: $CaCO_3 + MgCO_3$ – 12, $CaSO_4 + CaSO_4{\cdot}2H_2O$ - 78, глинистые минералы - 9,5.

Химический состав каустического магнезита: содержание MgO не менее 75%, SiO_2 не более 4,5%, CaO не более 3,5%. Влажность – 1,5%.

Таблица 2. Химический состав шлаков

Вид шлака	Содержание компонентов, %					
	Fe	S	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3
Гранулированный шлак Надеждинского металлургического завода (НМЗ)	40,4	1.11	35.4	3.1	1.59	3.9
Гранулированный отвальный шлак Ни-кель завода (НЗ)	33,1	1.38	37.5	3.73	2.37	5.76

Минералогический состав (рис. 2а, б) гранулированных шлаков НМЗ, НЗ представлен фаялитом (железистым оливином). Шлак НЗ (рис. 2б) наряду с кристаллической фазой имеет аморфную составляющую. Дисперсность гранул шлаков НМЗ составляет 2 – 5 мм, шлаков НЗ - 1-3 мм.

Для обеспечения структурирования связующей матрицы применялся дисперсный отход гальванического производства carfosiderite $(H_3O)Fe_3(SO_4)_2{\cdot}(OH)_6$ с размером частиц меньше 6 мкм. Порошок карфосидерита нерастворим в воде, состоит из кристаллических частиц (рис. 3а. б). Химический состав карфосидерита приведен в табл. 3.

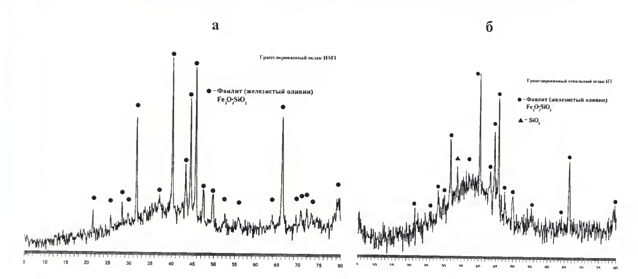


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ металлургических шлаков: (а) - гранулированного шлака НМЗ, (б) - гранулированного отвального шлака НЗ

Таблица 3. Химический состав карфосидерита

Химические компоненты	Fe_2O_3	H_2O	SO_3
Содержание, %	49,83	16,86	33,31

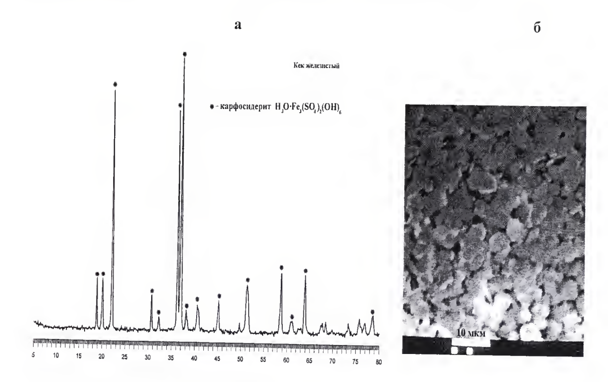


Рис. 3. Рентгенофазовый анализ карфосидерита (а), микроструктура карфосидерита (б)

Основные требования к закладочному составу – удовлетворительная кинетика твердения закладочного бетона и реологические свойства, обеспечивающие нормативные прочности и транспортировку смесей по подземным трубопроводам и укладку в выработанные пространства. Подвижность закладочной смеси должна соответствовать осадке стандартного конуса равной 12 см, прочность бетона после твердения закладочной смеси в возрасте 28 суток должна быть не ниже 4,5 МПа, в возрасте 180 суток – не менее 10 МПа.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Микроскопические исследования составов показали значительные изменения микроструктуры при добавлении структурирующей добавки – карфосидерита (рис. 4). При отсутствии структурирующей добавки ангидрит затвердевает в кристаллической форме в виде блоков-пластинок (рис. 4а), введение карфосидерита с суперпластификатором – С-3 приводит к аморфизации структуры и образованию структурированного межфазного слоя (рис. 4б) на поверхности частиц шлака (рис. 4в).

При этом отмечается существенное повышение прочности композиции, с достижением максимального показателя прочности при сжатии 110 МПа в возрасте 28 суток.

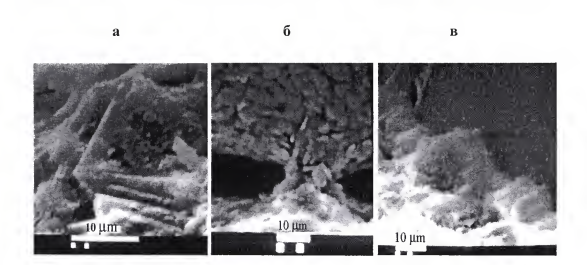


Рис. 4. Микроструктура закладочной смеси: (а) - при отсутствии карфосидерита, (б) – фрагмент структурирования связующей матрицы частицами карфосидерита, (в) – структура граничного слоя на поверхности частиц шлака

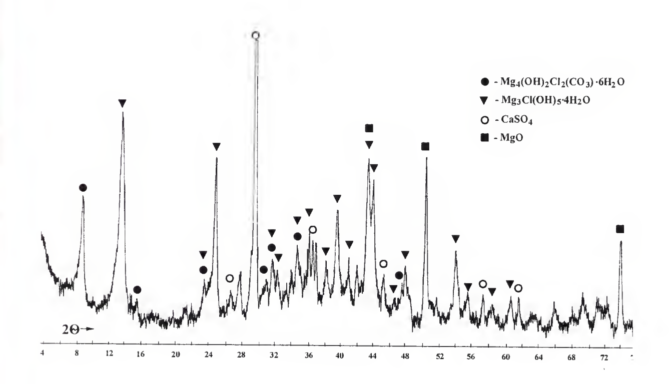


Рис. 5. Рентгенофазовый анализ композиции в возрасте 2 месяцев с вяжущей матрицей на основе каустического магнезита (80 %) и ангидрита (20 %), затворенных хлоридом магния

Рентгенофазовый анализ закладочной смеси в возрасте двух месяцев показал образование оксихлоридов магния $Mg_3Cl(OH)_5{\cdot}4H_2O$ и наличие оксихлоридов магния, подвергнутых карбонизации $Mg_4(OH)_2Cl_2(CO_3){\cdot}6H_2O$ (рис.5). В процессе твердения в возрасте девяти месяцев в спектре закладочной смеси отмечается значительное снижение интенсивности отражений оксихлоридов магния и существенное возрастание интенсивности карбонизированных оксихлоридов магния (рис. 6). Снижается также содержание оксида магния.

Учитывая отсутствие необходимости в такой высокой прочности закладочной смеси возможно увеличение содержания техногенных отходов в качестве заполнителя.

В составе закладочной смеси предполагается максимальное использование местных техногенных материалов. В частности, в экспериментах в качестве связующей матрицы использовался состав, включающий 80 % молотого ангидрита и 20 % каустического магнезита. Для структурирования матрицы применялся карфосидерит $(H_3O)Fe_3(SO_4)_2{\cdot}(OH)_6$ в количестве 1 % от общей массы, в качестве поверхностно-активной добавки, способствующей равномерному распределению карфосидерита в объеме матрицы и, одновременно, для повышения пластичности смеси, применялся суперпластификатор С-3 в количестве 0,3 % от общей массы связующей матрицы.

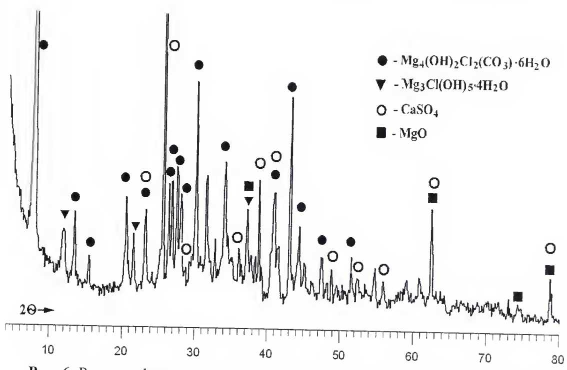


Рис. 6. Рентгенофазовый анализ композиции в возрасте 9 месяцев с вяжущей матрицей на основе каустического магнезита (80 %) и ангидрита (20 %), затворенных хлоридом магния

Расход раствора бишофита устанавливался, исходя из подвижности смеси, соответствующей 22 см расплыва теста на приборе Суттарда, что обеспечивает технологические требования к пластичности закладочной растворной смеси.

Таким образом, разработанная связующая матрица на основе техногенных материалов горно-металлургической компании «Норильский никель» способна обеспечить необходимые физико-механические характеристики закладочной смеси. Отсутствие в составе матрицы алюминатной составляющей предопределяет ее устойчивость против сульфатной коррозии. Использование в качестве исходных компонентов только техногенного сырья позволяет существенно улучшить экологическую обстановку, так как отходы производства вновь возвращаются в выработанные пространства в виде закладочных смесей и снижают экологическую нагрузку в районе города Норильска.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе полученных результатов может быть решена проблема утилизации техногенных отходов производственного комплекса «Норильский Никель». Замена портландцемента на каустический магнезит целесообразна не только для исключения деструктивных процессов при эксплуатации затвердевшей закладочной смеси, но и для получения более высоких прочностных характеристик. Использование разработанных составов на основе магнезиального вяжущего дает значительное снижение стоимости закладочной смеси и позволяет решить проблемы защиты окружающей среды в окрестностях г. Норильска.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгорев А.В. Вторичные сырьевые ресурсы в производстве строительных материалов: Физико-химический анализ: Справочное пособие. – М.: Стройиздат, 1990. – 456 с.
2. Taylor H.F.W. The Chemistry of Cements, Academic Press, London, 1964, 560 p.
3. Tagnit-Hamou A., Saric-Coric M., Patrice Rivard P. Internal deterioration of concrete by the oxidation of pyrrhotitic aggregates, Cement and Concrete Research 35 (2005) 99–107.
4. Ramachandran V.S., Feldman R.F., Beaudoin Y.Y. Concrete science: Treatise on Current Research. Heyden & Son Ltd, 1981, 280 p.
5. Каминскас А.Ю. Технология строительных материалов на магнезиальном сырье. Вильнюс: Мокслас, 1987, 341 с.
6. Яковлев Г.И. Структурная организация межфазных слоев при создании кристаллогидратных композиционных материалов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук, Пермь, 2004, 35 с.

SUMMARY. The usage of caustic magnezite instead of the portland cement for the preparation of the filling mixtures is expedient not only for the exclusion of the destruction processes of the hardened mixture during it's exploitation but for it's economical usefulness as well. The elaborated in this work binding matrix the main components of which there are the waste materials of the mining and metalurgical processes at the company "Norilsk Nickel" enables the enhance the physical and mechanical characteristics of the hardened filling mixture. The absence in the binding matrix of the aliuminate component is conditioning it's durability to the sulphate corrosion. The elaborated in this work filling mixture consumes the "Norilsk Nickel" company waste. Therefore the results of this work are very important for the solving of the problem of the decrease of the environment pollution in the Norilsk.

PROBLEMS OF THE CREATION OF NANOREACTORS FOR THE SYNTHESIS OF METALLICNANOPARTICLES IN CARBON SHELLS

A.M. LIPANOV, V.I. KODOLOV, N.V. KHOKHRIAKOV, A.A. DIDIK, V.V. KODOLOVA, N.V. SEMAKINA

Basic Research – High educational center of chemical physics and mesoscopy
Udmurt scientific center, Ural Division, Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia
e-mail: kodol@istu.udm.ru

ABSTRACT. For the synthesis of metallic nanoparticles and nanowires in carbon shells, it is expedient to use the metal ions that can be reduced in nanoreactors by the interaction with the negatively charged walls of nanoreactors. The synthesis is a reduction-oxidation process, therefore aromatic hydrocarbons or organic polymers together with metal salts are reduction-oxidation pairs. Within the framework of Hartree-Fock theory with the minimal basis 3-21G, the energies of molecules and molecular fragments are calculated. In this energy model, the equilibrium atomic geometry of the fragments and the interaction energy of the reaction centers are determined.

The modeling results are realized in the experiments starting with mixing melts or solutions of the 3d metal chlorides (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) with aromatic hydrocarbons or polyvinyl alcohol solution.

Heating of the reaction masses up to 400 C is carried out in a step-like manner. The control over the processes is performed using spectral, microscopic and chemical methods. Nanoproducts are studied with the use of X-ray photoelectron spectroscopy, transmission electron and scanning electron microscopy, diffractometry and the method of electron microdiffraction. Depending on the conditions of the process, giant fullerenes and tubulenes inclusive of metals and metal-containing compounds are formed.

INTRODUCTION

During last years, chemistry in nanoreactors is evolving rapidly. At present, the term "nanoreactor" is regarded in a wider implication as the field with one of the linear parameters less than 1 mcm where the synthesis of nanoparticles or their reactions can occur. Under this definition, the term 'nanoreactor' may include the defect regions of metal salt polycrystals; interlayer region in melts and substances with a layer structure; extended cavities formed by

macro-molecules in gels or solutions of polymers. The requirement to develop ecologically clean productions will give an opportunity of wide application of nanoreactors in chemistry and metallurgy. However, it is difficult to implement directed syntheses in nanoreactors without preliminary calculation experiment predicting the behavior of chemical particles and their transformations in nanoreactors. For obtaining metallic nanoparticles and nanowires in carbon shells, it is expedient to evaluate the possibilities of reduction-oxidation coupled reactions with participation of the ions of metals and organic compounds; then the results of modeling should be experimentally confirmed. The aromatic such as hydrocarbons naphthalene, anthracene, phenanthrene, and polymeric functional compounds like polyvinyl alcohol are offered for a source of carbon. For the matrices with nanoreactors (with cavities or interlayer regions where the formation of nanoparticles takes place) we have chosen eutectic melts of 3d metal chlorides (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu), gels of polyvinyl alcohol and polyvanadium acid and its derivates intercalated with metals.

MATHEMATICAL MODELING OF NANOREACTOR PROCESSES

Mathematical modeling was conducted in several steps. In connection with the task to determine the possibility of the formation of globular or cylinder nanoparticles, at the first step, the fragments of interacting particles and active centers of the nanoreactor walls were singled out. In case of aromatic hydrocarbons, it was suggested that in the metal chloride matrix, the mobility of the metal ions in the cavities of nanoreactors with the walls positively charged is sufficient for the formation of the complexes with aromatic nuclei of compounds, “drawn” into these cavities. In the calculations, the molecules of benzene and naphthalene were used for the molecules imitating the aromatic hydrocarbons used in the experiment. The mechanism of the interaction and the evolution of the dehydropolycondensation are displayed in Fig. 1.

In this model ‘erosion’ of the nanoreactor walls is suggested accompanied by the liberation of hydrogen chloride and its partial absorption in the matrix.

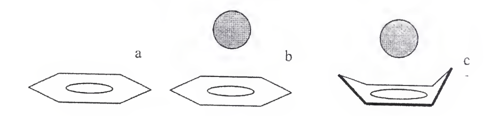


Fig. 1. Scheme of interaction of benzene with metals: a) ring structure of benzene, b) complex metal / benzene ring with Cu, c) complex metal / benzene ring with Co and Ni

The modeling of the processes occurring in the gels of polyvanadium acid and its derivatives during the penetration of the polyvinyl alcohol molecules into their interlayer structure was conducted using the fragment of polyvanadium acid and ethanol or hexanetriol 1, 3, 5. As this took place, the processes of dehydration and dehydrogenation were evaluated; it gave the basis for the formation of polyene chains and carbonized tubulenes that are later condensed.

For the quantum-chemical calculations of the processes in the polyvinyl alcohol gels, the interaction of the metal ions from the related chlorides was suggested; then they penetrated into negatively charged cavities of the nanoreactors formed in the polyvinyl alcohol gels containing alcohol fragments; hexanetriol 1, 3, 5 was selected for the alcohol.

After selection and substantiation of the fragments for the modeling, the semi-empirical quantumchemical calculations were conducted. At this step, the minimal basis MINI or 3-21G was used, and the search of equilibrium geometrical configuration of the formed complexes was performed for any projection of the energy gradient.

At the next step, the calculations were conducted with the help of the extended basis TZV and also the method ZINDO/1 using the software product Hyperchem and the computer technology of the Bio-Technology Institute, Granada University.

At the fourth step, the firstprinciples calculations with the use of Hartree-Fock method and the software complex GAMESS were carried out. At the same time, the activation energy and the specific rate of the process were evaluated; they were used for determination of the preferential progress of the reactions. The possibilities of the formation of fullerenes and tubulens were defined in the framework of the molecular dynamics model MM+ [1].

For the first case, the C-H binding energies were calculated as the difference of the energy of the complex in the equilibrium configuration and its energy in the absence of hydrogen (the energy of H was taken equal to zero):

$$E_{C\text{-}H} = E(C_6H_6M)^{n+} - E(C_6H_6M)^{(n-1)+};$$

and for the estimation of the metal cation interaction the following formula was used:

$$E_{M\text{-}C6H6} = [E(C_6H_6) + E(M^{n+})] - E(C_6H_6M)^{n+}.$$

As it follows from Tables 1 and 2, where the binding energies of C-H and of the metal-aromatic ring are given, the best stimulant for the hydrogen detachment from the ring, causing the disturbance of its coplanarity, is an ion of bivalent nickel. In this case, the ring acquires the form similar to the conformation of the cyclohexane “bath”.

The results of the calculations are given in works [2 – 4]. The modeling results allowed to carry out the experiments for obtaining metal nanoparticles and nanowires in the carbon shells with a comparatively little consumption of energy.

For the modeling of the nanoparticles synthesis from polyvinyl alcohol into polyvanadic acid derivatives as nanoreactors the fragments of polyvanadic acid and ethanol are used.

Table 1. The binding energy of C-H (Hartree)

The scheme of the hydrogen detachment	Energy
C_6H_6 $C_6H_5^-$ + H^+	0,674485
$(C_6H_6Cu)^+$ $C_6H_5Cu^+$ H^+	0,501245
$(C_6H_6Co)^+$ $C_6H_5Co^+$ H^+	0,498053
$(C_6H_6Mn)^+$ $C_6H_5Mn^+$ H^+	0,498126
$(C_6H_6Ni)^+$ $C_6H_5Ni^+$ H^+	0,305434

Table 2. The energy of the metalaromatic ring (Hartree)

The scheme of the interaction	Energy (TZV)
$(C_6H_6M)^{n+}$ C_6H_6 + M^{n+}	TZV
$(C_6H_6Cu)^+$ C_6H_6 + Cu^+	-0,05210
$(C_6H_6Co)^+$ C_6H_6 + Co^+	-0,05588
$(C_6H_6Mn)^+$ C_6H_6 + Mn^+	-0,05392
$(C_6H_6Ni)^{2+}$ C_6H_6 + Ni^{2+}	-0,22156

The purpose of this investigation is to determine the alcohol dehydration possibility with the following dehydrogenation and polymerization during their interaction with the layers of vanadium oxide systems, on the example of vanadium oxide and vanadin acids and ethanol.

The direct modeling of chemical interaction of ethanol molecule with complexes containing two V2O5 pyramids is also carried out. The case when all oxygen atoms are bound with hydrogen atoms in the complex is considered (Fig. 2), as well as the case when each pyramid has one stopped chemical bond on oxygen atom with system charge –2 (Fig. 3).

During the model experiment shown in Fig. 3 two hydrogen atoms from ethyl alcohol molecule transfer to oxygen atom of one of vanadium pyramids and to oxygen bridge atom. This proves the possibility of ethyl alcohol dehydrogenation in the interaction process with flat layer of vanadium oxide.

THE FORMATION OF METAL NANOPARTICLES AND NANOWIRES IN THE CARBON SHELLS FROM THE SOLUTIONS AND MELTS OF THE MIXTURES OF METAL CHLORIDES AND ORGANIC COMPOUNDS

For one of the variants of obtaining nanostructures from aromatic hydrocarbons, the mixture of anthracene was used in the eutectic melt containing aluminum chloride, sodium (better, lithium) chloride and chloride of one of the 3d metals (Cu, Ni, Co or Mn). The temperature of the melt was kept in the range of 300 -500 C depending on the transition metal used. The time of holding was established based on the change of the optical spectra, the absence of the HCl

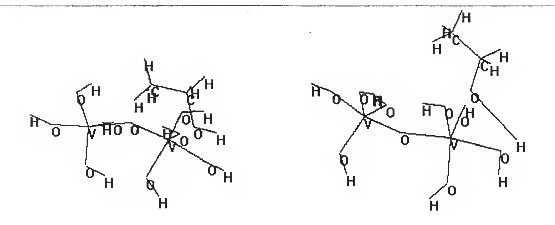


Fig. 2. Scheme of ethanol interaction with Vanadium Oxide fragment in which Oxygen atoms are connected with Hydrogen

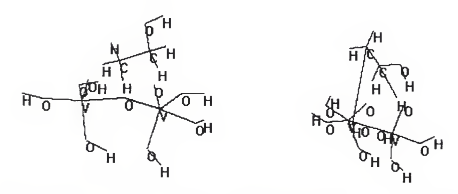
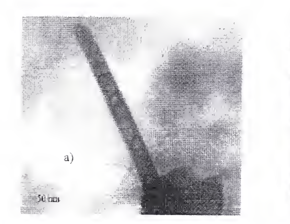


Fig. 3. Scheme of ethanol interaction with Vanadium Oxide fragment having two non compensated Oxygen atoms and the charge -2

liberation and the appearance of the practically stable surface geometry. After the end of the process the reaction mass was washed with hydrochloric acid, hot water, acetone and ortho xylene for the separation of the nanoproduct from the matrix. The nanoproduct obtained was dispersed in acetone in the ultrasound field and then was investigated by means of the transmission electron and scanning electron microscopes, the methods of electron microdiffraction and X-ray photoelectron spectroscopy. These investigations revealed nanostructures in the form of tubulenes, fullerenes and nanocrystals. The output of carbon multi-wall nanotubes increases when the process is carried out on the processed metal foils. In Fig. 4, one can see micrographs of nanotubes obtained on the anodized foil.

For the synthesis of nanoparticles and nanowires from the mixture of metal salts and polyvinyl alcohol (PVA), the aqueous solutions of salts were mixed in a certain ratio with the aqueous solution of PVA. The mean molar ratio of PVA in the mixture was 5. The experiments were carried out on the glass substrates; after the obtained mixtures had been dried, they formed colored transparent films. On some samples, the films were broken due to a large



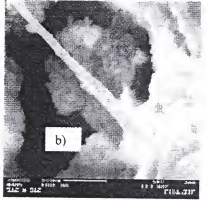


Fig. 4. Micrographs of multi-wall nanotubes on the anodized aluminum foil:
a) – the TEM micrograph; b) – the SEM micrograph

surface tension. The films were heated at t = 250 C until their color, composition and morphology changed. For the control over the process, a complex of methods was used, i.e. photocolorimetry, optical microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and atomic power microscopy.

When PVA was added to the powders of metal chlorides, the color of the mixture changed: the mixture of copper chloride became yellowgreen, the cobalt chloride mixture – blue, and nickel chloride – palegreen. Observing the color changes, one can draw a conclusion that when PVA interacts with metal chlorides, the formation of complex compounds takes place (Fig. 5).

Among the above-discussed metals, iron is most active. Brownred inclusions on the photograph evidence the formation of the complex iron compounds. In addition, on all the photographs depicting the mixtures containing metal chlorides, one can see a net of weaves, which are most likely the reflections of nanostructures.

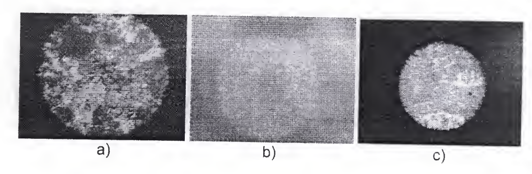


Fig. 5. The photographs of the samples containing PVA and copper chloride (a), cobalt chloride (b), and nickel chloride (c)

In order to compare these structures, the investigations of the morphology of the films changing over a certain range of temperatures were carried out with the help of atomic power microscopy (Fig. 6).

When the nanoproduct pictures obtained by atomic power microscopy and optical microscopy are compared with the TEM micrograph of the nanoproduct treated thermally and with aqueous solution for the matrix removal, one can notice some correspondence between them. The nanoproduct represents interweaving tubulens containing Cu(I), Cu(II). In Fig. 7, there are also optical effects indicating light polarization at light transmission through the films owing to the defects appearing during the formation of the complex compounds at the initial stage of the process.

Due to the fact, that metal ions are active, in the polymer medium they immediately appear in the environment of the PVA molecules and form bonds with the hydroxyl groups of this polymer. Polyvinyl alcohol replicates the structure of the particle that it surrounds; how-

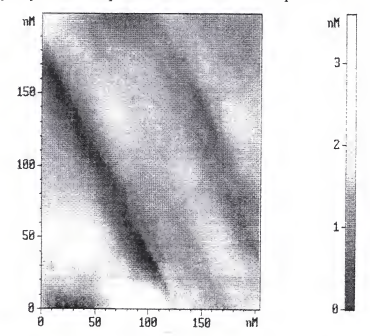


Fig. 6. The Micrographs of the surface geometry of the PVA film with nickel chloride

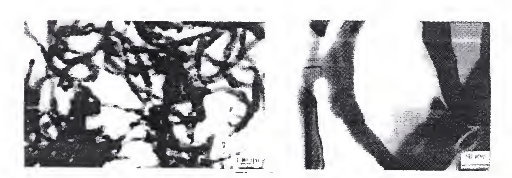


Fig. 7. Micrographs of tubulenes

ever, due to the tendency of the molecules of the metal salts or other metal compounds to combine, PVA as if envelops the powder particles, and therefore the forms of the obtained nanostructures can be different. The optical microscopy method allows to determine the structure of the nanostructures at the early stage.

When the samples are heated, dehydration occurs, and as a result, metal-containing nanotubes form. These processes are thoroughly described in works [5-6]. Dehydration leads to the darkening of the film. After the samples have been heated, on the photograph the remaining net of weaves can be seen, i.e. the structure morphology has remained. To some extent, this fact indicates that the initially formed structure of matrices is inherited. The methods of optical spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy allow to determine the energy of the interaction of the chemical particles in the nanoreactors with the active centers of the nanoreactor walls, which stimulate reduction-oxidation processes.

Depending on the nature of the metal salt and the electrochemical potential of the metal, different metal reduction nanoproducts in the carbon shells differing in shape are formed. Based on this result we may speak about a new scientific branch – nanometallurgy.

CONCLUSION

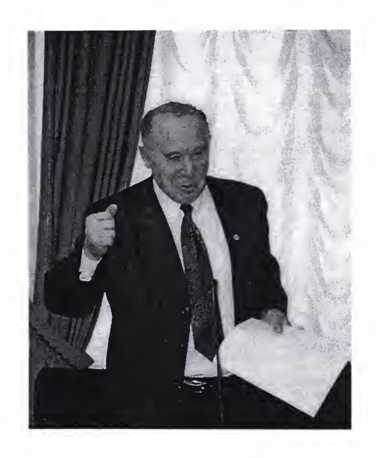
The possible ways for obtaining metallic nanostructures in carbon shells have been determined. The investigation results allow to speak about the possibility of the isolation of metallic and metal-containing nano-particles in the carbon shells differing in shape and structure. However, there are still problems related to the calculation and experiment because using the existing investigation methods it is difficult unambiguously to estimate the geometry and energy parameters of nanoreactors under the condition of 'erosion' of their walls during the formation of metallic nanostructures in them.

REFERENCES

1. Allinger, N.L., (1977) J. Am. Chem. Soc., 99, 8127-8134.
2. Kodolov, V.I., Kuznetsov, A.P., Nicolaeva, O.A. et al. (2001) Surface and Interface Analysis, 32, 10-14.
3. Kodolov, V.I., Shabanova, I.N., Makarova, L.G. et al. (2001) J. Struct. Chem., 42, 260-264 (in Russian).
4. Kodolov, V.I., Khokhriakov, N.V., Nikolaeva, O.A., Volkov, V.L. (2001) Chem. Physics and Mesoscopy, 3, 53-65 (in Rus-sian).
5. Volkova, E.G., Volkov, A.Yu., Murzakaev, A.M. et al. (2003) The Physics of Metals and Metallography, 95, 342-345.
6. Didik, A.A., Kodolov, V.I., Volkov, A.Yu. et al. (2003) Inorg. Mat., 39, 693-697 (in Russian).

ПЕРСОНАЛИИ

К 70 – ЛЕТИЮ АЛЕКСЕЯ МАТВЕЕВИЧА ЛИПАНОВА



Академик РАН
Алексей Матвеевич ЛИПАНОВ

3 марта 2005 г. исполняется 70 лет выдающемуся ученому, академику Российской академии наук Алексею Матвеевичу Липанову.

А.М. Липанов родился в поселке Усть-Баргузин в семье рабочих. В 1954 г. он поступил на физический факультет Томского государственного университета, по окончании которого в 1959 г. направлен на работу в Научно-исследовательский химико-технологический институт. В это время началось создание твердотопливных ракетных двигателей, для которых не были исследованы многие проблемы внутренней баллистики, особенно начального периода работы двигателей. За решение этой проблемы и взялся А.М. Липанов. Она послужила стимулом для его исследований в области прикладной математики. По данной тематике в 1964 г. Алексеем Матвеевичем была защищена кандидатская диссертация «Газодинамические уравнения внутренней баллистики РДТТ и их решение методом характеристик». Проблема нестационарной

газодинамики затем получила развитие в его последующих работах и в работах его учеников.

Развитие ракетной техники потребовало более глубокого понимания физико-химических процессов, протекающих в двигателях и топливе. К этому периоду относятся работы А.М. Липанова по расчету двухфазных течений в камерах и соплах РДТТ, процессам горения твердых топлив, созданию систем автоматизированного проектирования РДТТ, использованию статистических методов для оценки разбросов внутрибаллистических параметров двигателей. Обобщением этого цикла работ А.М. Липанова стали докторская диссертация «Некоторые проблемы внутренней баллистики РДТТ» и монография «Нестационарные и квазистационарные режимы работы РДТТ». В них впервые изложены подходы к математическому описанию сложных физико-химических процессов, протекающих при горении современных твердых топлив и разложении полимерных материалов.

Следует отметить, что теоретические разработки А.М. Липанова отражали потребности развития современных ракетных систем на твердом топливе различного назначения, в создании которых он принимал непосредственное участие от стадии проектирования до летных испытаний. Среди двигателей, разработанных с его участием, были и двигатели, использованные в первом полете на Марс в 1971 г. За работы в области ракетостроения А.М. Липанову в 1985 г. была присуждена Государственная премия СССР.

С 1976 г. начинается плодотворная деятельность Алексея Матвеевича в должности ректора Ижевского механического института. Он многое создал для развития материально-технической базы кафедр и факультетов института. Им открыта кафедра проектирования и производства двигателей летательных аппаратов, создано конструкторско-технологическое бюро «Восход», создан ряд других новых коллективов и специальностей. В этот период он также продолжает интенсивно заниматься научной деятельностью. Разработанная Липановым А.М. универсальная автоматизированная система формирования областей, интегрирования при расчете параметров механических и термогазодинамических процессов позволила на порядок сократить затраты труда на составление программ при расчете процессов заполнения внутреннего объема камеры двигателя полимерными вязко-упругими составами, при исследовании напряженно-деформированного состояния элементов конструкций РДТТ, горения или течения продуктов сгорания. В этот же период им разработан новый класс двигателей для МГД-генераторов и газодинамических лазерных установок, так называемых двигателей перезарядки, позволяющих выполнять многократные запуски в течение заданного времени.

Работая заместителем министра высшего и среднего специального образования РСФСР, А.М. Липанов явился инициатором создания мелкосерийных производств при вузах, открытия ряда НИИ и КБ, установления межгосударственных научных

контактов и укрепления материально-технической базы вузов. К этому периоду относятся его первые работы по мезоскопическим системам. В 1987 г. он избирается членом-корреспондентом Академии наук СССР. В г. Ижевске им создан Институт прикладной механики и Удмуртский научный центр Уральского отделения РАН, в рамках которого сегодня формируются коллективы будущих научно-исследовательских организаций. В этот период он активно занимается проблемой образования кластеров в процессах горения металлических частиц при переконденсации и дроблении материалов. Липановым А.М. создана теория молекулярно-динамического эволюционирования мезочастиц с использованием современных видов потенциалов межмолекулярного взаимодействия. Новым направлением в его деятельности становится проектирование пожаробезопасных материалов с использованием вспенивающихся материалов и ингибиторов процесса горения в сочетании с явлением образования графитоподобных веществ. Это позволило создать и экспериментально отработать образцы материалов, оригинальных по цветовой гамме и выдерживающих высокие тепловые нагрузки.

В 2000 г. А.М. Липанов избирается действительным членом Российской академии наук. Среди достижений Алексея Матвеевича и его школы в 2000 – 2004 г. необходимо отметить следующие работы:

- исследование конвективного и лучистого потоков и их влияние на нагрев и зажигание топливного заряда в РДТТ с застойными зонами;
- разработка моделей и исследование течений вязко-упругой полимеризующейся жидкости в технологических процессах ракетной техники;
- разработка моделей и исследование напряженно-деформированного состояния полимерных композиционных материалов сложной пространственной конструкции;
- создание методов высокого порядка точности для прямого численного моделирования турбулентных течений сжимаемого газа и применение их для решения задач о турбулентных течениях газа;
- разработка математических моделей технологических процессов в нефтяной и газовой отраслях и др.

Созданной А.М. Липановым научной школой подготовлено более шестидесяти докторов и кандидатов наук. Алексей Матвеевич ведет активную научно-общественную работу, участвует в различных международных научных конференциях, в том числе в качестве председателя и члена оргкомитета, организовывая российские и международные встречи. За успехи в научной, научно-педагогической и организационной деятельности А.М. Липанов награжден многими государственными премиями и наградами.

Редколлегия журнала сердечно поздравляет Алексея Матвеевича со славным юбилеем и желает ему больших творческих успехов в его дальнейшей деятельности.

PROFESSOR GENNADY EFREMOVICH ZAIKOV: HALF A CENTURY IN SCIENCE

Prof. Eli M. Pearce

Herman F. Mark Polymer Research Institute Polytechnic University 333 Jay St., Six Metrotech Center Brooklyn, NYC, USA

January 7, 2005 will be the 70^{th} birthday of Prof. G. E. Zaikov and 50 years of his scientific activity/ Zaikov was born in Omsk, Siberia where he graduated from their primary, middle, and high school. He also graduated from a musical school where he studied violin. However, his parents Efrem and Matrena decided that it might be better for their son to continue his education by following in the footsteps of his mother – a chemistry teacher in High School and Omsk's Medical Institute (his father was a mathematician and land-surveyor). Therefore, in 1952 Gennady moved to Moscow where he entered the Moscow State University (MSU), and he graduated with a chemistry degree in December 1957. His bachelor's degree dealt with the problem of separating Li6 and Li7 isotopes. Affter this he joined the Institute was split into two parts: N. N. Semenov Institute of Chemical Physics (ICP) and N. M. Emanuel Institute of Biochemical Physics. At the present time Prof. G. E. Zaikov is working at the N. M. Emanuel Institute of Biochemical Physics (IBP).

Gennady was originally invited to ICP by Professor Nikolai Markovich Emanuel. Under his guidance, G.E.Zaikov defended in 1963 his Ph.D. thesis entitled "Comparison of the Kinetics and Mechanism of Oxidation of the Organic Compounds in Gaseous and Liquid Phases" in 1963. In 1968, he defended a Doctor of Science thesis entitled "The Role of Media in Radical-Chain Oxidation Reactions". In 1970 he became a full professor.

In 1966, Gennady began to become involved with polymer science. N.M.Emanuel charged Zaikov with the organization of work on problems associated with aging and stabilization of polymers, and, later, with the combustion of polymeric materials. In the 1970s there were about 1000 scientists in the U.S.S.R. working on these problems including 200 scientists from ICP under Zaikov's leadership. The research was conducted on all aspects of these polymer problems thermal degradation, oxidation, ozonolysis, photodegradation and radiation degradation, hydrolysis, biodegradation, mechanical degradation, pyrolysis, and flammability.

After "perestroika and degradation" of the U.S.S.R. in 1991, the new Russian government decreased the financial support of science significantly. So, G.E.Zaikov has now with him in the N. M. Emanuel Institute only 20 coworkers (instead of 200 in 1970 –1980s). Fortunately, he has good scientific cooperation with 28 research centers of the former U.S.S.R. (e.g., Russia, Uktaine, Georgia, Belorussia, Armenia, Tadjikistan) and many some

research centers of Europe (Portugal, Spain, Belgium, Czech Republic, Poland, Bulgaria, Romania).

G.E.Zaikov is an outstanding scientist with expertise in wide areas of chemistry: chemical and biological kinetics, chemistry and physics of polymers, history of chemistry, biochemistry.

In addition to his position at the N. M. Emanuel Institute, he is a lecturer at the Moscow Institute of Fine Chemical Technology. He taught his students from his own books: Degradation and Stabilization of Polymers, Physical Methods in Chemistry, and Acid Rains and Environmental Problems. G.E.Zaikov has written about 1800 original articles, 130 monographs (20 in Russian and 110 in English), and 250 chapters in 55 volumes. It is apparent from this work that he has made valuable contributions – aging and development of new stabilizers for polymers, organization of their industrial production, life-time predictions for use and storage, and the mechanisms of oxidation, ozonolysis, hydrolysis, biodegradation, and decreasing of polymer flammability. New methods of polymer modidication using the processes of degradation were introduced into practice by Zaikov. These methods allow the production of new polymeric materials with improved properties. Most recently, he is also very active in the field of semiconductors and electroconductive polymers, polymer blends, and polymer composites including nanocompositer.

G.E.Zaikov is a member of many editorial boards of journals published in Russia, Poland, Bulgaria, the U.S.A. and England. Below I would like to give a list of his activity in this field.

РЕФЕРАТЫ

УДК 536.7 + 541.12

Применение функций Лагранжа и пространственно-энергетических параметров для определения вероятности процессов. Липанов А.М., Кодолов В.И., Кораблев Г.А. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2005. Том 7, № 1. С.6-22.

Предложен метод оценки вероятности протекания процессов с использованием функций Лагранжа. Обосновано введение пространственно - энергетического параметра, полученного на основе анализа поверхностной и объемной энергий систем и вывода приведенной энергии. Приведены примеры применения предложенного метода для расчета энергий активации химических реакций. Табл. 5. Библиогр. 3.

УДК 532.519.6

Математическое моделирование течения жидкости с переменной структурой. Липанов А.М., Вахрушев А.А., Вахрушев А.В. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2005. Т7. №1. С. 23-30.

Сформулирована задача расчета течения жидкости, в которой при изменении макропараметров течения изменяются её микроструктурные свойства и реологическое поведение. Выполнены численные исследования течения жидкостей с температурным пределом изменения вязкости. Ил. 5. Библиогр. 8.

УДК 541.123+621.791.052

Расчет энергии активации объемной диффузии и самодиффузии элементов в твердых телах. Соловьев С.Д., Кораблев Г.А., Кодолов В.И. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2005. Т7. №1. С. 31-40.

В работе приведен метод расчета энергии активации самодиффузии и объемной диффузии атомов в твердых телах, основанный на эффективной энергии межатомного взаимодействия. Учитывается температурный фактор процесса диффузии атомов и его влияние на энергию межатомного взаимодействия. Показано, что результаты проведенных многочисленных расчетов удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными по диффузии элементов в твердых телах. Табл. 3. Библиогр. 17.

УДК 541.1+536.4

Влияние концентрации железа и давления в камере на параметры парогазовой смеси плазмогазодинамической установки. Бесогонов А.П., Кисаров Ю.Ф., Шишкина Л.В. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2005. Том 7, № 1. С. 41-52.

Предложена одномерная математическая модель расчета процесса неравновесной конденсации металла в сверхзвуковом сопле Лаваля. Установлено, что давление в камере плазмогазодинамической установки на количество конденсата влияет очень слабо, а увеличение содержания паров металла в исходной парогазовой смеси приводит к уменьшению концентрации конденсата в фиксированных сечениях сопла. Ил. 6. Библиогр. 6.

УДК 539.3

Расчет потенциала парного заимодействия наночастиц. Вахрушев А.В., Липанов А.М. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ.2005. Т7. №1. С. 53-62.

Предложен метод расчета потенциала парного взаимодействия наночастиц на основе аппроксимации результатов численных расчетов метода молекулярной динамики. На основе потенциала парного взаимодействия наночастиц рассчитана зависимость предела прочности монодисперсного порошкового нанокомпозита от размеров составляющих его наночастиц. Ил.7 . Библиогр. 6.

УДК 541.11

Метастабильные самоассоциаты (малые кластеры) в системе медь+аргон. Моисеев Г.К. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2005. Т.7. №1. С. 63-70.

Рассчитаны термодинамические свойства и функции метастабильных самоассоциатов Cu_2, Cu_3, Cu_6. Методами термодинамического моделирования с использованием модели идеальных растворов продуктов взаимодействия рассчитаны составы конденсированной и газовой фаз при $P = 10^5$ Па и $T = 400\text{-}3000$ К с учетом существования кластеров. Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. 13.

УДК 541.49+541.121

Комплексообразование хрома(III) с моноаминными карбоксиметильными комплексонами и салициловой кислотой в водных растворах. Корнев В.И., Микрюкова Г.А. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2005. Том 7, № 1. С. 71-78.

Исследованы взаимодействия в системах с участием моноаминных комплексонов (МИДА, ГЭИДА, НТА) и салициловой кислоты. Обнаружено формирование двух однороднолигандных комплексных соединений для салициловой кислоты различного про-

тонного состава, а также образование смешанолигандных комплексов с участием трех изученных комплексонов, в состав которых входит разное число протонов. В качестве основного использовался спектрофотометрический метод исследования, как вспомогательный применялся потенциометрический способ контроля. Показано, что процессы комплексообразования в тройных системах осложнены гидролизом и сильно зависят от кислотности среды. Выявлены механизмы процессов комплексообразования в тройных системах; установлены оптимальные области значений pH комплексообразования, состав образующихся комплексов. Рассчитаны константы равновесия процессов комплексообразования, а также константы устойчивости образующихся комплексных частиц. Схематически представлено образование смешанолигандных комплексов хрома(III). Табл. 2. Ил. 3. Библиогр. 9.

УДК 541.11.

Стандартные энтальпии образования (СЭО) конденсированных метастабильных бинарных самоассоциатов (кластеров) различных элементов. Моисеев Г.К. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2005. Т.7. №1. С. 79-87.

Для 25 бинарных конденсированных кластеров IA, IIA и IIIB-VIB подгрупп Системы исследованы зависимости известных величин ΔH^0_{298} от размеров атомов, положительных ионов и величин первых потенциалов ионизации для элементов каждой подгруппы. Сконструированы эмпирические уравнения для оценки величин ΔH^0_{298} бинарных кластеров. Табл. 2. Ил. 3. Библиогр. 12.

УДК 593.139

Исследование внутренней динамики трехатомных кластеров благородных газов методом выделения эффективных мод движения. Рыбаков А.А. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2005. Т.7. №1. С. 88-98.

В работе предлагается метод определения мод движения и эффективной размерности фазового пространства в задаче анализа внутренней динамики нелинейной многочастичной системы. Метод протестирован на модели гармонического осциллятора. Представлены результаты исследования внутренней динамики трехатомных кластеров благородных газов с помощью данного метода. Ил. 6. Библиогр. 9.

УДК 541.11

О метастабильных малых кластерах в жидком железе. Моисеев Г.К. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2005. Т.7. №1. С. 99-103.

Рассчитаны термодинамические характеристики метастабильного конденсированного кластера Fe_2 и оценены ΔH^0_{298} для Fe_3 и Fe_4. С использованием методологии термодинамического моделирования определен состав жидкого железа при $P = 10^5$ Па и T = 1900-3100 К с учетом атомов и кластера Fe_2; оценено содержание в железе кластеров Fe_3 и Fe_4. Табл. 2. Ил. 1. Библиогр. 11.

УДК 622.273.2

Бесцементная композиция для закладки выработанных пространств на основе техногенных материалов. Плеханова Т. А. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2005. Т. 7. №1. С. 104-112.

Для закладки выработанных пространств комбинатом «Норильский Никель» используются составы на основе портландцемента с добавлением местного техногенного отхода – ангидрита. Эти закладочные смеси отличаются высокой стоимостью и низкой долговечностью. В этой работе рассматривается замена портландцемента на каустический магнезит. Составы на основе каустического магнезита имеют более высокие прочностные характеристики и являются более устойчивыми к сульфатной коррозии. Закладочные смеси на основе магнезиального вяжущего позволяют максимально использовать техногенные отходы предприятия такие как ангидрит, металлургические шлаки и карфосидерит, что снижает не только стоимость закладочных смесей, но и снижает экологическую нагрузку на регион. Табл. 3. Ил. 6. Библиогр. 6.

Problems of the creation of nanoreactors for the synthesis of metallicnanoparticles in carbon shells. Lipanov A.M., Kodolov V.I., Khokhriakov N.V., Didik A.A., Kodolova V.V., Semakina N.V. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2005. Т7. №1. С. 113-120.

Для получения металлических наночастиц, включая нанопроволоки, в углеродных оболочках целесообразно оценить возможности протекания сопряженных окислительно-восстановительных реакций с участием ионов металла и органических соединений с последующим экспериментальным подтверждением результатов моделирования. В качестве источников углерода предложены такие углеводородные соединения, как ароматические углеводороды, например, нафталин, антрацен или фенантрен, и полимерные функциональные соединения, например, поливиниловый спирт. Матрицами, которые имеют нанореакторы (полости или межслойные пространства, где протекает образование наночастиц), выбраны эвтектические расплавы хлоридов 3d металлов (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu), гели поливинилового спирта или поливанадиевой кислоты и ее интеркалированных металлами производных. Табл. 2. Ил. 7. Библиогр. 6.

Научное издание

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ

Главный редактор: академик РАН А.М. ЛИПАНОВ

В.П.Бегишев (Пермь),
А.А.Берлин (Москва),
А.Л.Бучаченко (Москва),
В.А.Журавлёв (Ижевск),
Г.Е.Заиков (Москва)
Ю.Ф.Кисаров (Ижевск),
В.И.Кодолов (**зам. гл. ред.**-Ижевск),
А.В.Косточко (Казань),
М.А.Корепанов (**отв. секретарь** –Ижевск)
В.И.Корнев (Ижевск),
А.А.Малыгин (С.-Петербург),
В.И.Нефедов (Москва),
В.А.Трапезников (Ижевск),
А.В.Трубачев (Ижевск)
И.Н.Шабанова (Ижевск),
Н.А. Халтуринский (Москва),
А.И.Холькин (Москва),
О.Н.Чупахин (Екатеринбург),
Ю.В.Фролов (Москва),
С.А.Цыганов (Москва).

Адрес ответственного секретаря журнала М.А.Корепанова:
426067, г.Ижевск, ул.Т.Барамзиной, 34
Тел.(3412) 20-34-76
e-mail: elle@udman.ru

Технический редактор Е.Г.Вершинина

Компьютерная верстка выполнена А.П.Алексеевой, Интернет-центр, УдГУ

Подписано в печать 15.02.2005. Формат 60×84 1/8.
Бумага «Xerox Business».
Печать офсетная. Усл. печ. л. 15,5. Тираж 100 экз.

Издательство Института прикладной механики УрО РАН.
Лицензия на издательскую деятельность серия ИД, № 04847; от 24.05.01 г.

Типография Удмуртского государственного университета.
426034, Ижевск, ул.Университетская, 1, корп.4.

http://udm.openet.ru/journal/index.htm

